

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 10.03.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 13.09.24 Bulletin 24/37.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : TechnipFMC Subsea France Société
par actions simplifiée (SAS) — FR.

72 Inventeur(s) : VIEYRES Arnaud, PEIXOTO Luciana-
Souza, EPSZTEIN Thomas et SIMON Nicolas.

73 Titulaire(s) : TechnipFMC Subsea France Société par
actions simplifiée (SAS).

74 Mandataire(s) : Lavoix.

54 Conduite sous-marine comprenant une gaine interne d'étanchéité en polyaryléthercétone.

57 Conduite sous-marine comprenant une gaine interne
d'étanchéité
en polyaryléthercétone

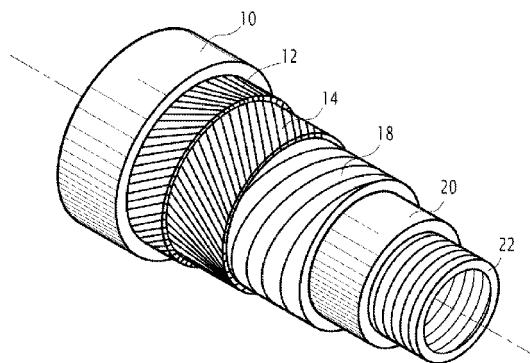
La demande concerne une conduite sous-marine desti-
née au transport d'hydrocarbures et/ou de gaz comprenant
de l'extérieur vers l'intérieur :

- au moins une couche de renforcement, et
- une gaine polymérique interne d'étanchéité compre-
nant une couche en matériau polymérique gainée autour
d'une carcasse métallique,

caractérisée en ce que le matériau polymérique de ladite
couche de la gaine polymérique interne d'étanchéité est une
composition C comprenant un mélange M non-délaminant
de polymères, le mélange M comprenant au moins un poly-
aryléthercétone, pseudo-amorphe ou semi-cristallin, ledit
polyaryléthercétone ayant une température de fusion infé-
rieure ou égale à 340°C et un copolymère poly(étherimide-
siloxane),

son procédé de préparation et ses utilisations pour le
transport d'hydrocarbures et/ou de gaz.

Figure pour l'abrégé : 1



Description

Titre de l'invention : Conduite sous-marine comprenant une gaine interne d'étanchéité en polyaryléthercétone

- [0001] La présente invention concerne une conduite sous-marine destinée au transport des hydrocarbures en eau profonde ou au transport de gaz, typiquement de CO₂.
- [0002] Ces conduites sont susceptibles d'être utilisées sous fortes pressions, supérieures à 100 bars, voire jusqu'à 1000 bars, et à des températures élevées, supérieures à 130°C, voire 170°C, pendant de longues périodes de temps, c'est-à-dire plusieurs années, typiquement 20 ans.
- [0003] Les conduites sous-marines destinées au transport des hydrocarbures ou de gaz en eau profonde comprennent généralement au moins une couche de renforcement autour d'une gaine polymérique interne d'étanchéité, dans laquelle circulent les hydrocarbures ou les gaz.
- [0004] Le matériau constitutif de la gaine polymérique d'étanchéité interne doit être stable chimiquement et capable de résister mécaniquement au fluide transporté et à ses caractéristiques (composition, température et pression). Le matériau doit combiner des caractéristiques de ductilité, de résistance au temps (généralement, la conduite doit avoir une durée de vie d'au moins 20 ans), de résistance mécanique, à la chaleur et à la pression. Le matériau doit notamment être inerte chimiquement vis-à-vis des composés chimiques constituant le fluide transporté ou avoir un vieillissement dont la cinétique est compatible avec l'application.
- [0005] Divers matériaux polymères sont utilisés dans la gaine polymérique interne d'étanchéité d'une conduite flexible sous-marine, par exemple :
- [0006] - le polyéthylène, notamment en polyéthylène moyenne ou haute densité, pour les applications à basse température (typiquement inférieures à 90°C). Le polyéthylène est toutefois sensible au phénomène de cloquage dans certaines conditions.
- [0007] - le polyamide (PA), notamment le polyamide 11. Contrairement au polyéthylène, le polyamide possède une bonne résistance au cloquage lorsqu'il est mis sous pression et en température, ainsi qu'une faible tendance au gonflement lorsqu'il est au contact du fluide pétrolier. Le polyamide est généralement utilisé pour des conditions de transport d'hydrocarbures pour lesquelles la pression est élevée et où la température reste de préférence en dessous de 90°C, voire pour une température qui peut s'élever jusqu'à 110°C.
- [0008] En revanche, un des inconvénients du polyamide est qu'il a tendance à s'hydrolyser en présence d'eau, souvent contenu dans les bruts de production (vieillissement chimique). L'hydrolyse est rapide lorsqu'il est soumis à des températures (de l'ordre

de 110°C et plus) et à des valeurs de pH faibles (pH inférieur à 7). Un autre inconvénient est son coût d'achat qui est sensiblement plus important que celui du polyéthylène.

- [0009] - le polyfluorure de vinylidène (PVDF) possède une très bonne inertie chimique. Les gaines à base de PVDF peuvent supporter des pressions en service élevées ainsi que des températures pouvant atteindre 130°C-150°C.
- [0010] Son inconvénient majeur reste son prix, bien plus élevé que celui du polyéthylène ou du polyamide.
- [0011] L'utilisation des matériaux thermoplastiques au sein des conduites flexibles non liées est résumée dans les documents normatifs API RP 17B (2014) et API 17J (2014) publiés par l'American Petroleum Institute.
- [0012] L'utilisation des matériaux polymères précités est toutefois limitée à cause de leurs résistances insuffisantes à la perméation de gaz, en particulier de CO₂.
- [0013] En effet, les hydrocarbures transportés comprennent typiquement du pétrole brut, de l'eau, et des gaz sous pression, comme du sulfure d'hydrogène (H₂S) en une concentration généralement de l'ordre de 100 ppm, du dioxyde de carbone (CO₂) à une pression jusque 100 bars (de telles pressions pouvant être atteinte pour certains puits sous-marins extrayant du pétrole de gisements pré-salifère) et du méthane (CH₄) généralement à une pression comprise entre 1 bar et plusieurs centaines de bars.
- [0014] La quantité d'espèces acides telles que le CO₂ au sein de la conduite a tendance à augmenter sous l'effet de la réinjection de gaz en service, conduisant à des pressions partielles élevées en CO₂ dans les hydrocarbures transportés.
- [0015] De même, les conduites de transport de gaz et plus particulièrement les conduites d'injection de gaz, transportent principalement du CO₂, et la perméation du CO₂ est également un enjeu.
- [0016] Ainsi, les conduites flexibles avec une gaine interne d'étanchéité empêchant la pénétration de CO₂ dans le reste de la conduite multicouches sont traditionnellement utilisées pour plusieurs types de lignes telles que celles pour l'injection de gaz, la production de pétrole, l'exportation de gaz et les opérations de ravitaillement en gaz.
- [0017] Ces gaz (H₂S et/ou CO₂) peuvent conduire à la dégradation des couches de renforcement localisées à l'extérieur de la gaine polymérique interne d'étanchéité. Ces couches de renforcement, souvent métalliques ou en matériau composite, sont typiquement des nappes d'armures de traction et/ou une voûte de pression. Une couche de renforcement métallique est en particulier sujette à la corrosion sous contrainte (CSC) (« Stress Corrosion Cracking » (SCC) en anglais). En effet, dans les conditions d'utilisation de la conduite, la au moins une couche de renforcement métallique subit des contraintes de pression radiale ou de tension longitudinales très importantes et elle est dans un environnement très corrosif, notamment en présence de CO₂ et H₂S. La

corrosion sous contrainte cause l'apparition de fissures et dégrade la au moins une couche de renforcement.

- [0018] Utiliser une gaine polymérique interne d'étanchéité présentant un effet barrière aux gaz susceptibles d'endommager cette(es) couche(s) de renforcement permet d'améliorer la résistance de la conduite en désévérisant la composition de l'annulaire, et en particulier d'améliorer la résistance à la corrosion sous contrainte de la au moins une couche de renforcement, et donc la durée de vie de la conduite.
- [0019] La littérature enseigne que les poly-aryl-éther-cétones (PAEKs) et en particulier les poly-éther-cétone-cétones (PEKK), ont une faible perméation au CO₂. Bloquer la perméation des gaz requiert un polymère dont les chaînes ont une faible mobilité dans la plage de température d'utilisation et qui une capacité à cristalliser lors du refroidissement.
- [0020] Toutefois, le matériau polymérique de la gaine polymérique interne d'une conduite est utilisé dans un domaine de température nettement inférieur à sa température de transition vitreuse. A cause des liaisons inter-chaînes très fortes, les polyaryléthercétone sont très rigides et leur allongement à la rupture, typiquement de 1 à 8%, est souvent considéré comme trop faible pour permettre leur utilisation comme matériau polymérique de la gaine polymérique interne d'une conduite flexible. L'allongement à la rupture requis est généralement supérieur à 8%, de préférence supérieur à 10%, de manière particulièrement préférée supérieur à 15%, voire même supérieur à 20%. Ainsi, une gaine à base de polyaryléthercétone n'a pas la flexibilité requise pour être utilisée comme gaine polymérique interne d'une conduite flexible pour les applications visées.
- [0021] L'introduction d'une phase élastomérique peut permettre d'abaisser la raideur et d'augmenter la flexibilité du polyaryléthercétone, sous réserve que cette phase élastomérique soit bien dispersée. Ainsi, afin de conserver la faible perméation, il est important d'introduire, au sein de la matrice en polyaryléthercétone, une phase de modifiant choc finement dispersée, qui apporte une compatibilité à l'échelle du micromètre, et n'a pas d'impact significatif sur la cristallisation de la matrice en polyaryléthercétone.
- [0022] Mais ajouter un modifiant choc n'est pas suffisant pour qu'une gaine polymérique interne de conduite flexible puisse être préparée. En effet, un autre enjeu est de réussir à extruder le matériau sous forme de couche, et autour de la carcasse qui est requise pour les applications sous-marines profondes afin que la conduite résiste à la pression externe. Le procédé d'extrusion à tête d'équerre (« crosshead extrusion » en anglais) requis pour cette opération nécessite un long temps de séjour du polymère fondu. Par conséquent, la formulation choisie doit être stable à l'état fondu pendant au moins 5 min, de préférence 10 min et même de préférence 20 min.

- [0023] La demande WO 2019/150060 met en évidence les difficultés de compoundage de mélanges de poly(aryléthercétone) et de polysiloxane. Elle décrit un mélange de polymères, comprenant un poly(aryléthercétone), un polysiloxane et un copolymère séquencé à blocs polysiloxane. Ce mélange présente une bonne résistance au choc, un bon allongement à la rupture et une souplesse améliorée. Les propriétés mécaniques avantageuses seraient liées à la présence du copolymère séquencé à bloc polysiloxane, qui assure une meilleure dispersion du polysiloxane au sein du poly(aryléthercétone) en agissant comme un agent tensioactif. La composition de cette demande est décrite comme utilisable pour la fabrication de gaines ou tuyaux dans des conduites dans le domaine du pétrole.
- [0024] Des compositions constituées d'un mélange de poly-éther-cétone-cétone (PEKK), de 3,75% à 7,5% en poids d'un copolymère poly(étherimide-siloxane), et de 3,5% à 7% en poids de polydiméthylsiloxane y sont exemplifiées.
- [0025] L'introduction de polydiméthylsiloxane en forte proportion s'est révélée parfois compliquée à mettre en œuvre du fait que le polydiméthylsiloxane peut se présenter sous la forme d'un liquide très visqueux difficile à manipuler et à introduire dans une proportion bien contrôlée dans une composition. Par ailleurs, l'ajout de polydiméthylsiloxane à une composition tend à en diminuer les propriétés barrières.
- [0026] Enfin, par rapport à la fabrication de pièces plastiques usuelles, la particularité de l'extrusion de gaines polymériques pour conduites flexibles est qu'il s'agit d'un procédé continu d'extrusion à paroi épaisse. Cette épaisseur peut induire différentes vitesses de refroidissement en surface de la gaine ou dans la masse de la gaine extrudée. Par conséquent, la cinétique de cristallisation de la formulation polymérique doit de préférence permettre d'atteindre un niveau de cristallisation suffisant pour obtenir la perméation aux gaz recherchée.
- [0027] Un des objectifs de la présente invention est de fournir une conduite sous-marine pour le transport d'hydrocarbures et/ou de gaz (en particulier de CO₂) dont la gaine polymérique interne d'étanchéité présente un bon compromis entre une faible perméation au gaz et en particulier au CO₂ et un allongement à la rupture suffisant, notamment afin d'assurer la flexibilité de la gaine et donc de la conduite.
- [0028] Un des objectifs est de fournir une conduite sous-marine dont la gaine a une bonne aptitude à être préparée par extrusion, en particulier une gaine dont le matériau polymérique est stable à l'état fondu pendant au moins 5 minutes.
- [0029] A ces effets, selon un premier objet, l'invention a pour objet une conduite sous-marine destinée au transport d'hydrocarbures et/ou de gaz comprenant de l'extérieur vers l'intérieur :
- [0030] - au moins une couche de renforcement,
- [0031] - une gaine polymérique interne d'étanchéité comprenant une couche en matériau po-

- lymérique gainée (« sheathed » en anglais) autour d'une carcasse métallique,
- [0032] caractérisée en ce que le matériau polymérique de ladite couche de la gaine polymérique interne d'étanchéité est une composition C comprenant un mélange M non-délaminant de polymères, le mélange M comprenant :
- [0033] - au moins 50% en poids d'au moins un polyaryléthercétone, pseudo-amorphe ou semi-cristallin, ledit polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, par rapport au poids total du mélange M; et,
- [0034] - de 5% à 40% en poids d'un copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange M.
- [0035] Définitions
- [0036] Par « transport d'hydrocarbures et/ou de gaz », on entend transport d'hydrocarbures, de gaz ou d'un mélange de ceux-ci. Le gaz est de préférence du CO₂.
- [0037] Par « gainée autour », on entend que la carcasse métallique est revêtue par la couche de la gaine polymérique interne d'étanchéité.
- [0038] On entend par le terme « polymère thermoplastique » désigner un polymère qui devient moins visqueux, ou plus liquide, ou liquide lorsqu'on le chauffe suffisamment et qui conserve de manière réversible sa thermoplasticité. On oppose généralement les polymères thermoplastiques aux polymères thermodurcissables qui se transforment de manière irréversible en un réseau polymère insoluble et non formable à chaud.
- [0039] On entend par le terme « homopolymère » désigner un polymère constitué d'une seule unité de répétition.
- [0040] On entend par « copolymère » désigne un polymère issu de la copolymérisation d'au moins deux types de monomères chimiquement différents, appelés comonomères. Un copolymère est donc formé d'au moins deux unités de répétition issues de monomères différents. Il peut également être formé de trois ou plus unités de répétition issues de monomères différents.
- [0041] Le copolymère peut être à structure homogène, notamment de type statistique, alterné ou aléatoire, ou à structure hétérogène, notamment de type séquencé ou à blocs. En particulier, on entend par le terme « copolymère séquencé » ou « copolymère à blocs » désigner des copolymères au sens précité, dans lesquels au moins deux blocs d'homopolymères distincts sont liés de manière covalente. La longueur des blocs peut être variable. Les blocs peuvent être composés de 1 à 1000, de préférence de 1 à 500, de préférence encore de 1 à 100, et en particulier de 1 à 50 unités de répétition, respectivement. Le lien entre les deux blocs d'homopolymères peut être : une simple liaison covalente ou, un motif non répétitif intermédiaire appelé bloc de jonction.
- [0042] On entend par « essentiellement constitué d'unité(s) » signifier que l'/les unité(s) représente(nt) une proportion molaire de 95% à 99,9% par rapport au nombre total de moles des unités de répétition dans le polymère.

- [0043] On entend par « constitué d'unité(s) » signifier que l'/les unités(s) représente(nt) une proportion molaire d'au moins 99,9%, notamment 100%, dans le polymère par rapport au nombre de moles total des unités de répétition dans le polymère.
- [0044] On entend par le terme « mélange de polymères non-délaminant » désigner une composition de polymères homogène macroscopiquement. Le terme englobe notamment de telles compositions composées de phases non miscibles entre elles et dispersées à échelle micrométrique ou submicronique. Le qualificatif « non-délaminant » fait en particulier référence à la propriété de la composition ou de la gaine polymérique d'étanchéité de la conduite, à ne pas présenter de séparation visuellement observable en plusieurs couches, du type desquamation ou effet de peau d'oignon.
- [0045] On entend par le terme « température de transition vitreuse », noté T_g , désigner la température à laquelle un polymère au moins partiellement amorphe passe d'un état caoutchoutique vers un état vitreux, ou vice versa, telle que mesurée par analyse calorimétrique différentielle (DSC) selon la norme NF ISO 11357-2:2020, en deuxième chauffe, utilisant des rampes de température en chauffe et en refroidissement à 20°C/min. Dans la présente demande, quand il est fait référence à une température de transition vitreuse, il s'agit plus particulièrement de, sauf indication contraire, la température de transition vitreuse en demi-hauteur de palier telle que définie dans cette norme.
- [0046] On entend par le terme « température de fusion », noté T_f , désigner la température à laquelle un polymère semi-cristallin passe à l'état liquide visqueux, telle que mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) selon la norme NF EN ISO 11357-3:2018, en deuxième chauffe, en utilisant une vitesse de chauffe de 20°C/min. Dans la présente demande, quand il est fait référence à une température de fusion, il s'agit plus particulièrement de, sauf indication contraire, la température de fusion de pic telle que définie dans cette norme.
- [0047] Le terme polymère « pseudo-amorphe » désigne un polymère ne présentant pas d'endotherme de fusion telle que mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) selon la norme NF EN ISO 11357-3:2018, en deuxième chauffe, en utilisant des vitesses de chauffe et de refroidissement de 20°C/min. Le polymère pseudo-amorphe est néanmoins apte à cristalliser une fois porté à une température supérieure à sa température de transition vitreuse, notamment à une température dans la gamme $T_g+40\text{ °C}$ à $T_g+110\text{ °C}$, par exemple à $T_g+75\text{ °C}$, pendant une durée suffisante, notamment pendant 10 à 30 minutes, par exemple 20 minutes. C'est ainsi que peut être également mesurée une température de fusion en deuxième chauffe pour les polymères pseudo-amorphes, en procédant comme suit :
- [0048] - 1^{ère} chauffe selon une rampe de 20°C/min jusqu'à une température de palier dans la gamme $T_g+40\text{ °C}$ à $T_g+110\text{ °C}$, par exemple à $T_g+75\text{ °C}$, pendant une durée suffisante,

notamment pendant 10 à 30 minutes, par exemple 20 minutes, notamment à $T_g + 75^\circ\text{C}$ pendant 20 minutes ;

[0049] - Refroidissement selon une rampe de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu' à température ambiante ;

[0050] - 2^{ème} chauffe selon une rampe à $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

[0051] On entend par le terme « module d'élasticité en traction », ou plus simplement « module élastique » ou « module d'élasticité », signifier la pente de la courbe de contrainte-déformation $\sigma(\epsilon)$ dans l'intervalle entre les deux déformations $\epsilon_1 = 0,05\%$ et $\epsilon_2 = 0,25\%$, tel que défini dans la norme ISO 527-1:2019. Le module élastique est ici exprimé en gigapascals (GPa). La pente est préférablement mesurée par une méthode de régression linéaire. Bien que le module élastique soit ici déterminé par une sollicitation mécanique en traction, la mesure pourrait être faite à partir d'autres types de sollicitation, par exemple en flexion ou en compression.

[0052] On entend par « déformation nominale » la déformation calculée à partir du déplacement des mors et de la distance de serrage de l'appareil de test, tel que défini dans la norme ISO 527-1:2019. On entend par « déformation nominale à la rupture » ou « allongement à la rupture » la déformation au dernier point enregistré avant la réduction de la contrainte à une valeur inférieure ou égale à 10 % de la résistance lorsque la rupture se produit après le seuil d'écoulement, tel que défini dans la norme ISO 527-1:2019. Elle est exprimée comme un rapport sans dimension ou en pourcentage (%).

[0053] La mesure effective du module élastique et de la déformation nominale à la rupture correspondant à la moyenne de cinq tests réalisés consécutivement. Ces tests peuvent par exemple être mis en œuvre à l'aide d'un appareil MTS 810®, commercialisé par la société MTS Systems Corporation, équipé d'un extensomètre mécanique.

[0054] On entend par le terme « résistance au choc Charpy », ou plus simplement « résistance au choc », désigner la résistance au choc de barreaux de dimension $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ entaillés type A, telle que mesurée selon la norme ISO 179:2010. La mesure effective correspond à la moyenne de 10 tests effectués consécutivement. Une entaille (en V avec un rayon de fond d'entaille de $0,25 \pm 0,05 \text{ mm}$) peut être mise en œuvre sur un dispositif spécialement prévu à cet effet (Automatic Notchvis Plus), commercialisé par la société Ceast). Les barreaux sont ensuite laissés au repos pendant 24h. La mesure de résistance au choc peut être réalisée sur une machine d'essai de choc Zwick 5102.

[0055] Généralement, l'homme du métier utilise le terme « perméation à un gaz » pour une gaine ou une couche, et « perméabilité à un gaz » pour un matériau, mais ces deux expressions correspondent à la même propriété. Dans le cadre de la présente demande, le terme « perméation à un gaz » a été choisi. La perméabilité à un gaz est typiquement mesurée en suivant la méthode de test de perméabilité aux fluides de la norme API17J

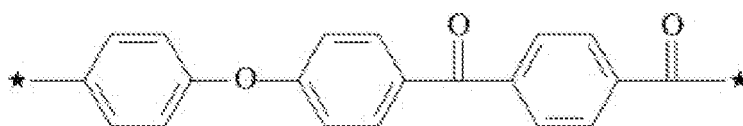
de 2009.

- [0056] Les formes singulières « un » et « le » appliquées aux constituants de composition, tels le polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, ou le copolymère poly(étherimide-siloxane), signifient par défaut « au moins un » et respectivement « ledit au moins un ». Les formes singulières incluent néanmoins, sans qu'il soit besoin de le rappeler à chaque fois, les modes de réalisation où « un » signifie « un seul » et « le » signifie « le seul ».
- [0057] Polyaryléthercétone
- [0058] Le mélange M non-délaminant de polymères comprend au moins 50% en poids d'au moins un polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, par rapport au poids total de mélange M.
- [0059] Le mélange M non-délaminant de polymères peut notamment comprendre au moins 60% en poids, ou au moins 70%, ou au moins 80% en poids, ou au moins 85% en poids dudit au moins un polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, par rapport au poids total de mélange M.
- [0060] Optionnellement, le mélange M peut également comprendre de 0% à 40% en poids d'un polyaryléthercétone ayant une température de fusion strictement supérieure à 340°C comme autre polymère thermoplastique. Le mélange M peut notamment comprendre plus de 5% en poids d'un polyaryléthercétone ayant une température de fusion strictement supérieure à 340°C comme autre polymère thermoplastique, par rapport au poids total de mélange M. Le mélange M (et de préférence la composition C) peut notamment comprendre moins de 30 % en poids, ou moins de 25% en poids, ou moins de 20% en poids, ou moins de 15% en poids, voire moins de 10% en poids d'un polyaryléthercétone ayant une température de fusion strictement supérieure à 340°C comme autre polymère thermoplastique, par rapport au poids total de mélange M.
- [0061] Selon certains modes de réalisation, le mélange M ne comprend pas, et de préférence la composition C ne comprend pas, d'autre polyaryléthercétone que ledit au moins un polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C.
- [0062] Un polyaryléthercétone (PAEK) comporte les motifs de formules suivantes:
- [0063] $(-Ar-X-)$ et $(-Ar_1-Y-)$,
- [0064] dans lesquelles :
- [0065] - Ar et Ar₁ désignent chacun un radical aromatique divalent;
- [0066] - Ar et Ar₁ peuvent être choisis, de préférence, parmi le 1,3-phénylène, 1,4-phénylène, le 1,1'-biphénylène divalent en positions 3,3', le 1,1'-biphényle divalent en positions 3,4', le 1,4-naphthylène, le 1,5-naphthylène et le 2,6-naphthylène ;
- [0067] - X désigne un groupe électroattracteur ; il peut être choisi, de préférence, parmi le

groupe carbonyle et le groupe sulfonyle,

- [0068] - Y désigne un groupe choisi parmi un atome d'oxygène, un atome de soufre, un groupe alkylène, tel que $-(CH)_2-$ et l'isopropylidène.
- [0069] Dans ces motifs X et Y, au moins 50%, de préférence au moins 70% et plus particulièrement, au moins 80% des groupes X sont un groupe carbonyle, et au moins 50%, de préférence au moins 70% et plus particulièrement au moins 80% des groupes Y représentent un atome d'oxygène.
- [0070] Selon un mode de réalisation préféré, 100% des groupes X désignent un groupe carbonyle et 100% des groupes Y représentent un atome d'oxygène.
- [0071] Avantageusement, le(s) PAEK(s) peut/peuvent être choisi(s) parmi:
- [0072] - un poly-éther-cétone-cétone, également nommé PEKK ; un PEKK comprend un/des motif(s) de formule : $-Ph-O-Ph-C(O)-Ph-C(O)-$;
- [0073] - un poly-éther-éther-cétone, également nommé PEEK ; un PEEK comprend un/des motif(s) de formule : $-Ph-O-Ph-O-Ph-C(O)-$;
- [0074] - un poly-éther-cétone, également nommé PEK ; un PEK comprend un/des motif(s) de formule : $-Ph-O-Ph-C(O)-$;
- [0075] - un poly-éther-éther-cétone-cétone, également nommé PEEKK ; un PEEKK comprend un/des motif(s) de formule : $-Ph-O-Ph-O-Ph-C(O)-Ph-C(O)-$;
- [0076] - un poly-éther-éther-éther-cétone, également nommé PEEEEK ; un PEEEEK comprend un/des motif(s) de formule : $-Ph-O-Ph-O-Ph-O-Ph-C(O)-$;
- [0077] - un poly-éther-diphényle-éther-cétone également nommé PEDEK ; un PEDEK comprend un/des motif(s) de formule : un PEDEK comprend un/des motif(s) de formule $-Ph-O-Ph-Ph-O-Ph-C(O)-$;
- [0078] - leurs mélanges ; et,
- [0079] - des copolymères comprenant au moins deux des motifs précités,
- [0080] dans lesquels : Ph représente un groupement phénylène et $-C(O)-$ un groupement carbonyle, chacun des phénylènes pouvant indépendamment être de type ortho (1-2), méta (1-3) ou para (1-4), préférentiellement étant de type méta ou para.
- [0081] En outre, des défauts, des groupes terminaux et/ou des monomères peuvent être incorporés en très faible quantité dans les polymères tels que décrits dans la liste ci-dessus, sans pour autant avoir une incidence sur leur performance.
- [0082] Selon certains modes de réalisation, le PAEK ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C est un poly-éther-cétone-cétone (PEKK) essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif de répétition téréphtalique et, le cas échéant, un motif de répétition isophtalique, le motif de répétition téréphtalique (« motif T ») ayant pour formule :

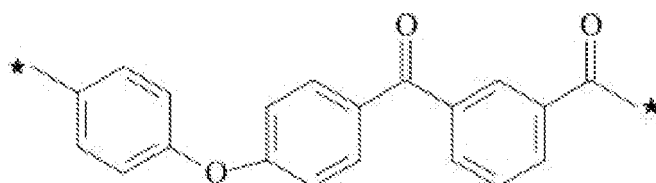
[0083] [Chem.1]



(I)

[0084] le motif isophtalique (« motif I ») ayant pour formule :

[0085] [Chem.2]



(II)

[0086] La proportion massique de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I peut varier de 0% à 100%. Le choix de la proportion molaire de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I est l'un des facteurs qui permet d'ajuster la température de fusion ainsi que les propriétés de vitesse de cristallisation des poly-éther-cétone-cétones. Une proportion molaire donnée de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I peut être obtenue en ajustant les concentrations respectives des réactifs lors de la polymérisation, de manière connue en soi. De préférence, le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport à la somme des motifs téréphtalique et isophtalique est inférieur ou égal à 74%, préférentiellement de 0% à 5% ou de 45% à 73%, et de manière davantage préférée de 58% à 72%.

[0087] Préférentiellement, le poly-éther-cétone-cétone a une structure homogène, et peut notamment être de type statistique.

[0088] Les poly-éther-cétone-cétones ayant une proportion massique de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I inférieure ou égale à 74% ont une température de fusion inférieure ou égale à 340°C.

[0089] Préférentiellement, un poly-éther-cétone-cétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C est choisi parmi les poly-éther-cétone-cétones ayant une proportion massique de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I de 0% à 5% ou de 45% à 73%. La proportion massique de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I peut notamment être de 0% à 5 %, ou de 45% à 50%, ou de 50% à 55%, ou de 55% à 58%, ou de 58% à 62%, ou de 62% à 68%, ou de 68% à 72%.

[0090] De manière davantage préférée, un poly-éther-cétone-cétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C est choisi parmi les poly-éther-cétone-cétones ayant une proportion massique de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I de 58% à 72%.

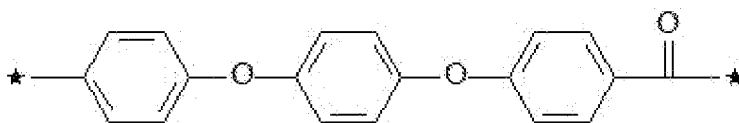
[0091] La proportion molaire de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I peut

notamment être d'environ 60% ou d'environ 70%. Un poly-éther-cétone-cétone ayant un ratio T:I d'environ 60% est un polymère pseudo-amorphe au sens de la présente demande. Un poly-éther-cétone-cétone ayant un ratio d'environ 70 % est un polymère semi-cristallin.

[0092] De tels poly-éther-cétone-cétone sont disponibles dans le commerce sous le nom de Kepstan® chez la société Arkema.

[0093] Selon certains modes de réalisation, le PAEK ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C peut être un copolymère de PEEK-PEDEK essentiellement constitué, voire constitué, d'une unité de répétition ayant pour formule :

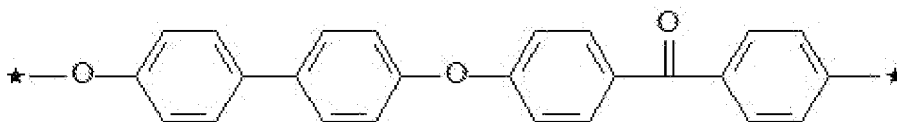
[0094] [Chem.3]



(III)

[0095] et une unité de répétition ayant pour formule :

[0096] [Chem.4]

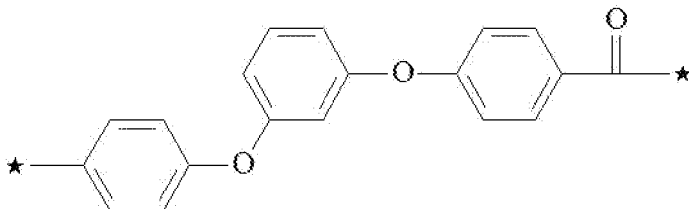


(IV)

[0097] Les copolymères constitués d'unités de répétition de formule (III) et (IV) ayant une proportion molaire de motifs (III) par rapport à la somme des motifs (III) et (IV) allant de 5% à 45% ont une température de fusion inférieure ou égale à 340°C.

[0098] Selon certains modes de réalisation, le PAEK ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C peut être un copolymère essentiellement constitué, voire constitué, d'une unité de répétition ayant pour formule (III) et une unité de répétition ayant pour formule :

[0099] [Chem.5]



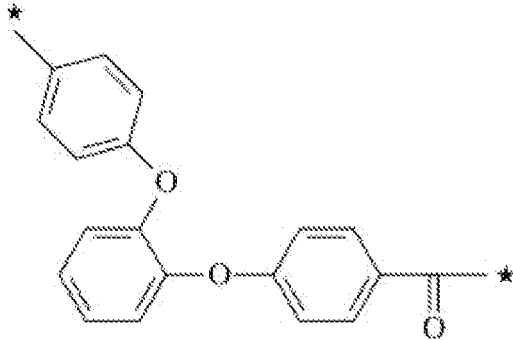
(V)

[0100] Les copolymères constitués d'unités de répétition de formule (III) et (V) ayant une proportion molaire de motifs (III) par rapport à la somme des motifs (III) et (V) allant de 5% à 100% ont une température de fusion inférieure ou égale à 340°C.

[0101] Selon certains modes de réalisation, le PAEK ayant une température de fusion in-

férieure ou égale à 340°C peut être un copolymère essentiellement constitué, voire constitué, d'une unité de répétition ayant pour formule (III) et une unité de répétition ayant pour formule :

[0102] [Chem.6]



(VI)

[0103] Les copolymères constitués d'unités de répétition de formule (III) et (VI) ayant une proportion molaire de motifs (III) par rapport à la somme des motifs (III) et (VI) allant de 5% à 100% ont une température de fusion inférieure ou égale à 340°C.

[0104] Selon certains modes de réalisation, le PAEK ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C a notamment une température de fusion inférieure ou égale à 335°C, ou une température de fusion inférieure ou égale à 330°C, ou une température de fusion inférieure ou égale à 325°C, ou une température de fusion inférieure ou égale à 320°C. Ceci a pour avantage de limiter la dégradation thermique du copolymère poly(étherimide-siloxane) lorsque le mélange M est fondu lors de son extrusion pour former la gaine polymérique interne d'étanchéité à une température maximale de 5°C à 40°C au-dessus de la température de fusion du PAEK ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, y compris pour des temps de séjour en fondu prolongés.

[0105] Selon certains modes de réalisation, le PAEK a une température de fusion supérieure à 275°C, ou supérieure ou égale à 285°C, ou supérieure ou égale à 295°C. Ceci a pour avantage que la gaine polymérique interne d'étanchéité ait des propriétés suffisantes de résistance thermique.

[0106] Selon certains modes de réalisation, le mélange M non-délaminant de polymères comprend deux polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C. Le mélange M comprend un premier polyaryléthercétone P1 étant un polymère semi-cristallin ayant une température de fusion T_1 , et un deuxième polyaryléthercétone P2 étant soit un polymère semi-cristallin ayant une température de fusion telle que $T_2 < T_1$, soit un polymère pseudo-amorphe.

[0107] Selon certains modes de réalisation, le polymère P1 peut représenter au moins 50% en poids des polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C.

- [0108] Selon d'autres modes de réalisation, le polymère P2 peut représenter au moins 50% en poids des polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C.
- [0109] Selon certains modes de réalisation, P2 est un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport à la somme des motifs téréphtalique et isophtalique étant de 0% à 5% ou de 45% à 67%, et, P1 est un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport à la somme des motifs téréphtalique et isophtalique étant de 63% à 73%.
- [0110] Selon certains modes de réalisation, P2 est un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport à la somme des motifs téréphtalique et isophtalique étant de 58% à 67%, et P1 est un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport à la somme des motifs téréphtalique et isophtalique étant de 63% à 73%. Avantagusement, P2 représente au moins 50% en poids des polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C.
- [0111] Dans les modes de réalisation où le mélange M comprend en outre un polyaryléthercétone ayant une température de fusion strictement supérieure à 340°C, ce dernier peut être un homopolymère de PEEK constitué de l'unité de répétition (III) ; un copolymère de PEEK-PEDEK, essentiellement constitué, ou constitué, des unités de répétition de formule (III) et de formule (IV), la proportion molaire de motifs de formule (III) par rapport au nombre total de moles de motifs (III) et (IV) étant strictement supérieure à 45%, notamment supérieure ou égale à 50%; ou encore un PEKK, essentiellement constitué, ou constitué, des unités de répétition téréphtalique (T) et isophtalique (I), la proportion molaire en unité de répétition téréphtalique par rapport au nombre total de moles d'unités de répétition téréphtalique et isophtalique étant strictement supérieure à 74%, notamment supérieure ou égale à 75%, ou supérieure ou égale à 76%, ou supérieure ou égale à 77%, ou supérieure ou égale à 78%.
- [0112] Selon certains modes de réalisation, le mélange M comprend deux polyaryléthercétone P3 et P4, P3 étant un polyaryléthercétone semi-cristallin ou pseudo-amorphe ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, préférentiellement inférieure ou égale à 320°C, et P4 étant un polyaryléthercétone ayant une température de fusion strictement supérieure à 340°C. Le polymère P4 peut notamment représenter 25% en poids ou moins, 20% en poids ou moins, 15% en poids ou moins,

ou encore 10% en poids ou moins en poids par rapport au poids total de mélange M.

Selon des modes de réalisation particuliers, le polymère P3 peut être un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport au nombre total de moles de motifs téréphtalique et isophtalique du poly-éther-éther-cétone étant de 0% à 5% ou de 45% à 67%, et, le polymère P4 peut être un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport au nombre total de moles de motifs téréphtalique et isophtalique du poly-éther-cétone-cétone étant de 78% à 85%.

[0113] Selon certains modes de réalisation, le mélange M comprend un poly-éther-cétone-cétone ayant une proportion massique de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I de 78% à 85%. La proportion molaire de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I peut notamment être d'environ 80%. Un tel poly-éther-cétone-cétone est disponible dans le commerce sous le nom de Kepstan® chez la société Arkema.

[0114] Selon certains modes de réalisation, le mélange M comprend un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport au nombre total de moles de motifs téréphtalique et isophtalique du poly-éther-éther-cétone étant de 0% à 5% ou de 45% à 67%, et, un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport au nombre total de moles de motifs téréphtalique et isophtalique du poly-éther-cétone-cétone étant de 78% à 85%.

[0115] Avantageusement, le mélange M comprend 25% en poids ou moins, 20% en poids ou moins, 15% en poids ou moins, ou encore 10% en poids ou moins dudit poly-éther-cétone-cétone ayant un ratio molaire $T/(T+I)$ de 78% à 85%, par rapport au poids total de mélange M.

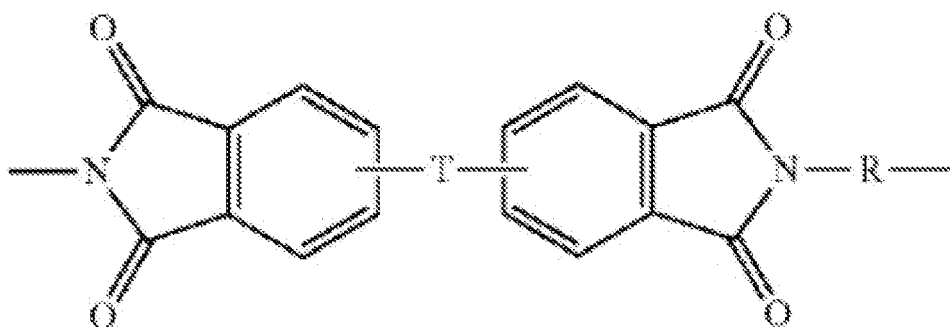
[0116] Copolymère poly(étherimide-siloxane)

[0117] Le copolymère poly(étherimide-siloxane) permet notamment d'améliorer la ténacité, la flexibilité, l'allongement à la rupture et la résistance à la propagation de fissures de la composition C.

[0118] Le mélange M de polymères comprend de 5% à 40% en poids d'un copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange M.

[0119] Préférentiellement, le mélange M comprend moins de 30%, et encore préférentiellement moins de 25% en poids du copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange .

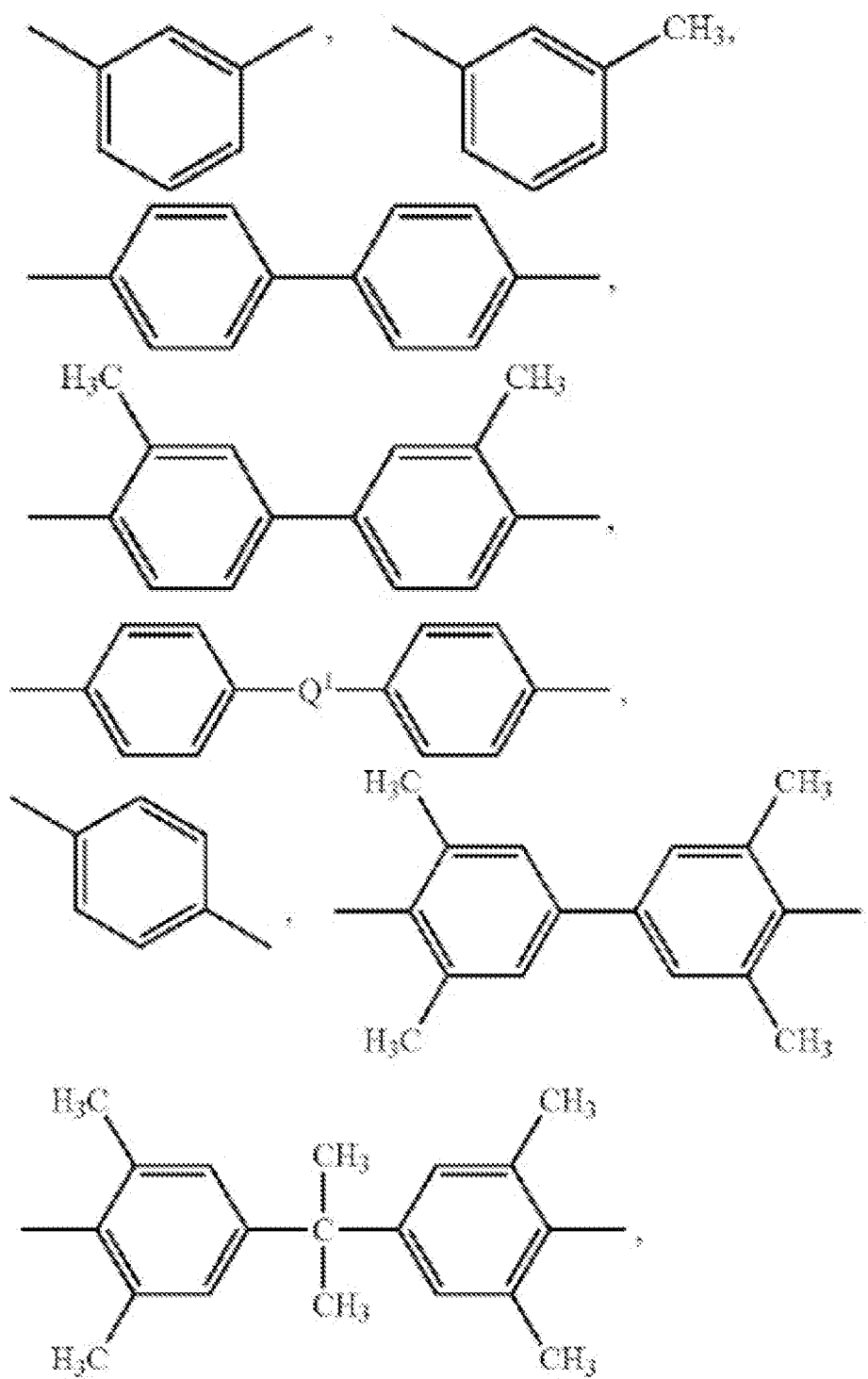
- [0120] Selon certains modes de réalisation, le mélange M peut comprendre moins de 20% en poids, ou moins de 17,5% en poids, ou moins de 15% en poids du copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange M.
- [0121] Préférentiellement, le mélange M comprend plus de 7,5% en poids du copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange. Le mélange M peut notamment comprendre plus de 8,0 % en poids du copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange M.
- [0122] Selon certains modes de réalisation, le mélange M comprend de 5% à 8% en poids du copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange M.
- [0123] Selon certains modes de réalisation, le mélange M comprend de 8% à 15% en poids du copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange M.
- [0124] Selon certains modes de réalisation, le mélange M comprend de 15% à 25% en poids du copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange M.
- [0125] Les copolymères poly(étherimide-siloxane) comprennent des motifs polyétherimide et des motifs polysiloxane, par exemple 5 à 1 000, ou 10 à 500 motifs étherimide et motifs siloxane.
- [0126] Les motifs polyétherimide comprennent des motifs structuraux de formule (VII) :
- [0127] [Chem.7]

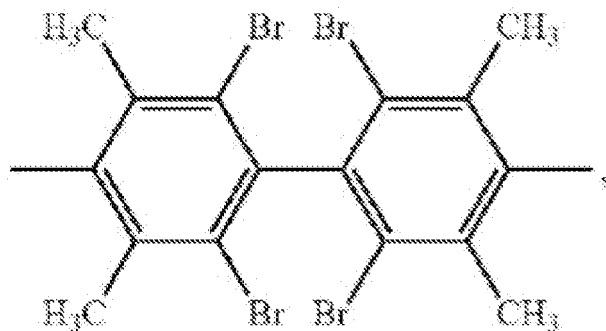


(VII)

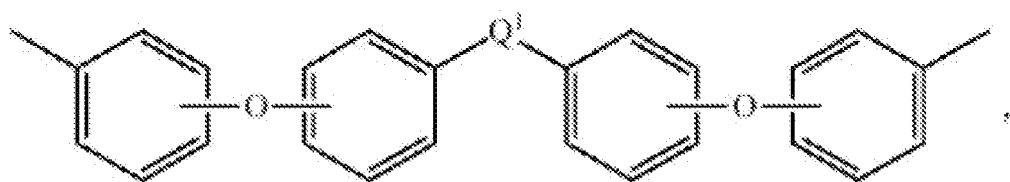
- [0128] dans laquelle chaque R est identique ou différent et représente un groupe organique divalent substitué ou non substitué, tel qu'un groupe hydrocarboné aromatique en C6-20 ou un dérivé halogéné de celui-ci, un groupe alkylène en C2-20 à chaîne droite ou ramifiée ou un dérivé halogéné de celui-ci, un groupe cycloalkylène en C3-8 ou un dérivé halogéné de celui-ci, en particulier un groupe divalent de formule (VIII) :

[0129] [Chem.8]





[0130] ou

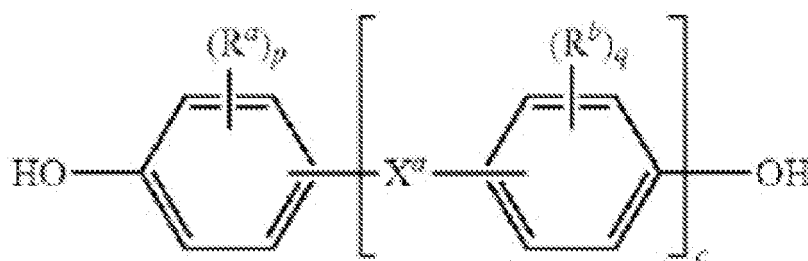


(VIII)

[0131] dans laquelle Q^1 représente $—O—$, $—S—$, $—C(O)—$, $—SO_2—$, $—SO—$, $—C_yH_{2y}$, où y représente un entier de 1 à 5 ou un dérivé halogéné de celui-ci (qui englobe les groupes perfluoro-alkylène) ou $—(C_6H_{10})_z—$, où z représente un entier de 1 à 4. Dans un mode de réalisation, R est un m-phénylène, un p-phénylène ou une diaryl sulfone.

[0132] En outre, dans la formule (VI), T représente $—O—$ ou un groupe de formule $—O—Z—O—$, où les liaisons divalentes du groupe $—O—$ ou du groupe $—O—Z—O—$ se trouvent sur les positions 3,3', 3,4', 4,3' ou 4,4'. Le groupe Z de $—O—Z—O—$ peut être un groupe organique divalent substitué ou non substitué et peut être un fragment monocyclique ou polycyclique aromatique en C6-24 éventuellement substitué par 1 à 6 groupes alkyle en C1-8, 1 à 8 atomes d'halogène ou une combinaison de ceux-ci, à la condition de ne pas dépasser la valence de Z . Des exemples de groupes Z comprennent les groupes qui dérivent d'un composé dihydroxy de formule (IX) :

[0133] [Chem.9]



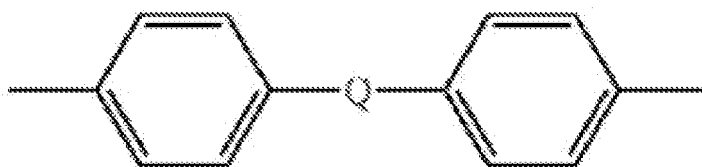
(IX)

[0134] dans laquelle R^a et R^b peuvent être identiques ou différents et représentent par exemple un atome d'halogène ou un groupe alkyle monovalent en C1-6 ; p et q représentent chacun indépendamment des entiers de 0 à 4 ; c représente 0 à 4 ; et X^a re-

présente un groupe pontant reliant les groupes aromatiques à substitution hydroxy, le groupe pontant et le substituant hydroxy de chaque groupe arylène en C6 étant disposés en position ortho, méta ou para (plus précisément para) l'un par rapport à l'autre sur le groupe arylène en C6. Le groupe pontant Xa peut représenter une liaison simple, —O—, —S—, —S(O)—, —S(O)₂—, —C(O)— ou un groupe pontant organique en C1-18. Le groupe pontant organique en C1-18 peut être cyclique ou acyclique, aromatique ou non aromatique, et peut comprendre en outre des hétéroatomes tels que des halogènes, de l'oxygène, de l'azote, du soufre, du silicium ou du phosphore. Le groupe organique en C1-18 peut être disposé de sorte que les groupes arylène en C6 qui y sont reliés soient chacun reliés à un carbone d'alkylidène commun ou à des carbones différents du groupe pontant organique en C1-18.

[0135] Un exemple particulier d'un groupe Z est un groupe divalent de formule (X) :

[0136] [Chem.10]



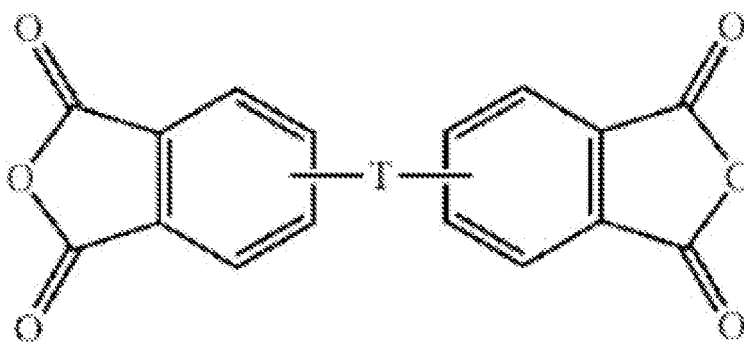
(X)

[0137] dans laquelle Q représente —O—, —S—, —C(O)—, —SO₂—, —SO— ou —C_yH_{2y}—, où y représente un entier de 1 à 5 ou un dérivé halogéné de celui-ci (y compris un groupe perfluoroalkylène). Dans un mode de réalisation particulier, Z représente un dérivé du bisphénol A, tel que Q, dans la formule (X), est un 2,2-isopropylidène.

[0138] Dans un mode de réalisation dans la formule (VII), R représente un m-phénylène ou un p-phénylène et T représente —O—Z—O—, où Z représente un groupe divalent de formule (X). En alternance, R représente un m-phénylène ou un p-phénylène et T représente —O—Z—O—, où Z représente un groupe divalent de formule (X) et Q représente un 2,2-isopropylidène.

[0139] Les blocs polyétherimide peuvent être préparés par l'un quelconque des procédés bien connus de l'homme du métier, y compris la réaction d'un bis(éther anhydride) aromatique de formule (XI) :

[0140] [Chem.11]



(XI)

[0141] avec une diamine organique de formule (XII) :

[0142] $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ (XII)

[0143] dans lesquelles T et R sont définis comme décrit ci-dessus. Les copolymères des polyétherimides peuvent être fabriqués par utilisation d'une combinaison d'un bis(éther anhydride) aromatique de formule (XI) et d'un bis(anhydride) différent, par exemple un bis(anhydride), où T ne contient pas de fonctionnalité éther, et par exemple T représente une sulfone.

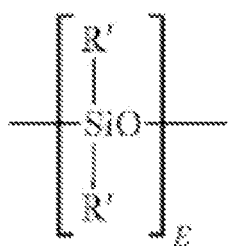
[0144] Des exemples illustratifs de bis(anhydrides) comprennent le dianhydride du 3,3-bis[4-(3,4-dicarboxyphénoxy)phényl]propane ; le dianhydride du 4,4'-bis(3,4-dicarboxyphénoxy)diphényl éther ; le dianhydride du sulfure de 4,4'-bis(3,4-dicarboxyphénoxy)diphényle ; le dianhydride de la 4,4'-bis(3,4-dicarboxyphénoxy)benzophénone ; le dianhydride de la 4,4'-bis(3,4-dicarboxyphénoxy)diphénylsulfone ; le dianhydride du 2,2-bis[4-(2,3-dicarboxyphénoxy)phényl]propane ; le dianhydride du 4,4'-bis(2,3-dicarboxyphénoxy)diphényléther ; le dianhydride du sulfure de 4,4'-bis(2,3-dicarboxyphénoxy)diphényle ; le dianhydride de la 4,4'-bis(2,3-dicarboxyphénoxy)benzophénone ; le dianhydride de la 4,4'-bis(2,3-dicarboxyphénoxy)diphénylsulfone ; le dianhydride du 4-(2,3-dicarboxyphénoxy)-4'-(3,4-dicarboxyphénoxy)diphényl-2,2-propane ; le dianhydride du 4-(2,3-dicarboxyphénoxy)-4'-(3,4-dicarboxyphénoxy)diphényléther ; le dianhydride du sulfure de 4-(2,3-dicarboxyphénoxy)-4'-(3,4-dicarboxyphénoxy)diphényle ; le dianhydride de la 4-(2,3-dicarboxyphénoxy)-4'-(3,4-dicarboxyphénoxy)benzophénone ; et le dianhydride de la 4-(2,3-dicarboxyphénoxy)-4'-(3,4-dicarboxyphénoxy)diphénylsulfone, ainsi que différentes combinaisons de ceux-ci.

[0145] Des exemples de diamines organiques comprennent l'éthylènediamine, la propylènediamine, la triméthylènediamine, la diéthylènetriamine, la triéthylènetétramine, l'hexaméthylènediamine, l'heptaméthylènediamine, l'octaméthylènediamine, la nona-

méthylènediamine, la décaméthylènediamine, la 1,12-dodécanediamine, la 1,18-octadécanediamine, la 3-méthylheptaméthylènediamine, la 4,4-diméthylheptaméthylènediamine, la 4-méthylnonaméthylènediamine, la 5-méthylnonaméthylènediamine, la 2,5-diméthylhexaméthylènediamine, la 2,5-diméthylheptaméthylènediamine, la 2,2-diméthylpropylènediamine, la N-méthyl-bis(3-aminopropyl)amine, la 3-méthoxyhexaméthylènediamine, le 1,2-bis(3-aminopropoxy)éthane, le sulfure de bis(3-aminopropyle), la 1,4-cyclohexanediamine, le bis-(4-aminocyclohexyl)méthane, la m-phénylènediamine, la p-phénylènediamine, le 2,4-diaminotoluène, le 2,6-diaminotoluène, la m-xylylènediamine, la p-xylylènediamine, la 2-méthyl-4,6-diéthyl-1,3-phénylène-diamine, la 5-méthyl-4,6-diéthyl-1,3-phénylène-diamine, la benzidine, la 3,3'-diméthylbenzidine, la 3,3'-diméthoxybenzidine, le 1,5-diaminonaphtalène, le bis-(4-aminophényl)méthane, le bis(2-chloro-4-amino-3,5-diéthylphényl)méthane, le bis(4-aminophényl)propane, le 2,4-bis(p-amino-t-butyl)toluène, le bis(p-amino-t-butylphényl)éther, le bis(p-méthyl-o-aminophényl)benzène, le bis(p-méthyl-o-aminopentyl)benzène, le 1,3-diamino-4-isopropylbenzène, le sulfure de bis(4-aminophényle), la bis-(4-aminophényl)sulfone, et le bis(4-aminophényl)éther. Des combinaisons de ces composés peuvent aussi être utilisées. Dans certains modes de réalisation, la diamine organique est la m-phénylènediamine, la p-phénylènediamine, la sulfonyldianiline ou une combinaison comprenant un ou plusieurs de celles-ci.

[0146] Les blocs siloxane contiennent des motifs de formule (XIII) suivante :

[0147] [Chem.12]



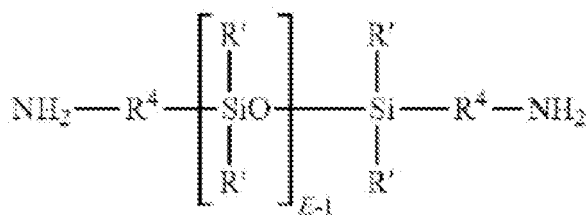
(XIII)

[0148] dans laquelle chaque R' représente indépendamment un groupe hydrocarbyle monovalent en C1-13 et E est un entier de 1 à 100, notamment de 2 à 50. Par exemple, chaque R' peut représenter indépendamment un groupe alkyle en C1-13, un groupe alcoxy en C1-13, un groupe alcényle en C2-13, un groupe alcényloxy en C2-13, un groupe cycloalkyle en C3-6, un groupe cycloalcoxy en C3-6, un groupe aryle en C6-14, un groupe aryloxy en C6-10, un groupe arylalkyle en C7-13, un groupe

arylalcoxy en C7-13, un groupe alkylaryle en C7-13 ou un groupe alkylaryloxy en C7-13. Les groupes ci-dessus peuvent être en totalité ou en partie halogénés par un fluor, un chlore, un brome ou un iode, ou une combinaison comprenant au moins l'un de ceux-ci. Dans un mode de réalisation, aucun brome ni aucun chlore n'est présent et, dans d'autres modes de réalisation, aucun halogène n'est présent. Des combinaisons des groupes R' ci-dessus peuvent être utilisées dans le même copolymère. Dans un mode de réalisation, les blocs polysiloxane comprennent des groupes R' qui ont une teneur minimale en radicaux hydrocarbonés. Dans un mode de réalisation particulier, un groupe R' ayant une teneur minimale en composés hydrocarbonés est un groupe méthyle.

[0149] Les poly(étherimide-siloxanes) peuvent être formés par polymérisation d'un bis-anhydride aromatique (XI) et d'un composant diamine comprenant une diamine organique (XII) comme décrit ci-dessus ou un mélange de diamines, et une polysiloxane-diamine de formule (XIV) suivante :

[0150] [Chem.13]



(XIV)

[0151] dans laquelle R' et E sont tels que décrits dans la formule (XIII), et chaque R⁴ représente indépendamment un fragment hydrocarboné en C2-C20, en particulier un arylène en C2-C20, un alkylène ou un groupe arylènealkylène. Selon certains modes de réalisation, R⁴ représente un groupe alkylène en C2-C20, plus précisément un groupe alkylène en C2-C10 tel que le propylène, et E a une valeur moyenne de 5 à 100, de 5 à 75, de 5 à 60, de 5 à 15 ou de 15 à 40. Des modes opératoires permettant de préparer les polysiloxane diamines de formule (XIV) sont bien connus dans la technique.

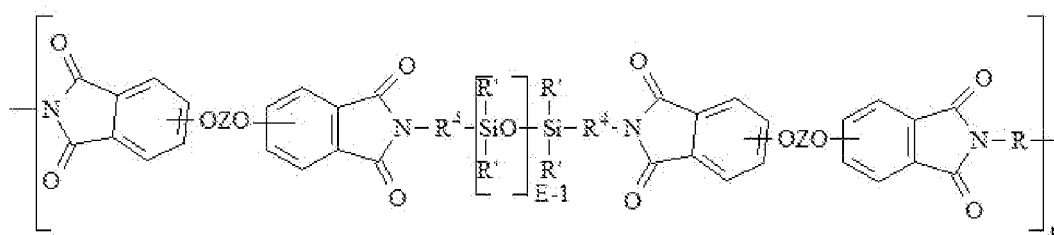
[0152] Dans certains copolymères poly(étherimide-siloxane), le composant diamine utilisé pour la préparation des copolymères peut contenir 10 à 90 pour cent en moles (%-mol) ou 20 à 50 %-mol ou 25 à 40 %-mol d'une polysiloxane diamine (XIV) et 10 à 90 %-mol ou 50 à 80 %-mol ou 60 à 75 %-mol de la diamine (XII), par exemple comme décrit dans le brevet U.S. N° 4 404 350. Les composants diamine peuvent être physiquement mélangés avant la réaction avec un ou plusieurs bisanhydride(s), en formant ainsi un copolymère sensiblement statistique. De manière alternative, des copolymères à blocs ou alternés peuvent être formés par réaction sélective de (XII) et (XIV) avec des bis(éther anhydrides) aromatiques (XI), pour réaliser des blocs de

polyimide qui sont ensuite mis à réagir ensemble. Ainsi, le copolymère poly(étherimide-siloxane) peut être un copolymère à blocs, statistique ou greffé. Les copolymères poly(étherimide-siloxane) à blocs comprennent des blocs étherimide et des blocs siloxane dans leur squelette polymère. Les blocs étherimide et les blocs siloxane peuvent être présents selon un ordre statistique, sous forme de blocs (à savoir, AABB), alternés (à savoir, ABAB), ou selon une combinaison de ceux-ci. Les copolymères poly(étherimide-siloxane) greffés sont des copolymères non linéaires comprenant les blocs siloxane reliés à un squelette polymère linéaire ou ramifié comprenant des blocs étherimide.

[0153] Des exemples de poly(étherimide-siloxanes) particuliers sont décrits dans les brevets U.S. N° 4 404 350, 4 808 686 et 4 690 997.

[0154] Selon des modes de réalisation préférés, le poly(étherimide-siloxane) est essentiellement constitué, ou est constitué de motifs de formule (XV) :

[0155] [Chem.14]



(XV)

[0156] dans laquelle R' et E du siloxane sont comme dans la formule (XIII), le R et le Z de l'imide sont comme dans la formule (VII), R⁴ est le même que R⁴ comme dans la formule (XIV), et n est un entier de 5 à 100. Dans un mode de réalisation particulier, R représente un phénylène, Z représente un résidu du bisphénol A, R⁴ représente le n-propylène, E représente un entier de 2 à 50, ou 5 à 20, ou 6 à 15, n représente 5 à 100 et chaque R' du siloxane est un méthyle.

[0157] La quantité relative des motifs polysiloxane et des motifs étherimide dans le poly(étherimide-siloxane) dépend des propriétés souhaitées et elles sont choisies par utilisation des directives données dans la présente invention. En particulier, le copolymère poly(étherimide-siloxane) est choisi de façon à avoir une certaine valeur moyenne de E et est choisi et est utilisé en une quantité suffisante pour assurer le pourcentage pondéral souhaité (%-p) de motifs siloxane dans la composition thermostatique. Dans certains modes de réalisation, le bloc polysiloxane du copolymère a une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) de 300 à 3 000 grammes/mole (Daltons).

[0158] Selon certains modes de réalisation, les groupements siloxane du copolymère

poly(étherimide-siloxane) représentent plus de 30% en poids, par rapport au poids total du copolymère poly(étherimide-siloxane).

- [0159] Selon certains modes de réalisation, les groupements siloxane du copolymère poly(étherimide-siloxane) représentent plus de 35% en poids, par rapport au poids total du copolymère poly(étherimide-siloxane).
- [0160] Selon certains modes de réalisation, les groupements siloxane du copolymère poly(étherimide-siloxane) représentent moins de 50% en poids, par rapport au poids total du copolymère poly(étherimide-siloxane).
- [0161] Selon certains modes de réalisation, les groupements siloxane du copolymère poly(étherimide-siloxane) représentent moins de 45% en poids, par rapport au poids total du copolymère poly(étherimide-siloxane).
- [0162] Des copolymères polysiloxane/polyétherimide sont disponibles dans le commerce sous le nom de SILTEM® chez la société Sabic.
- [0163] Autre polymère thermoplastique
- [0164] Selon certains modes de réalisation, le mélange M peut comprendre de 0% à 40% en poids d'un autre polymère thermoplastique que le polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C et le copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total de mélange M.
- [0165] Selon certains modes de réalisation, le mélange M ne comprend pas, et de préférence la composition C ne comprend pas, d'autre polymère thermoplastique que le polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C et le copolymère poly(étherimide-siloxane)
- [0166] Comme autre polymère thermoplastique on peut notamment avoir un polyaryléthercétone ayant une température de fusion strictement supérieure à 340°C, un polysiloxane, un polymère fluoré, un polyétherimide (PEI), un polyphénylène sulfone (PPSU), un polysulfone (PSU), un polycarbonate (PC), un polyphénylène éther (PPE), un poly(sulfure de phénylène) (PPS), un poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), un polyamide (PA), un polybenzimidazole (PBI), un poly (amide-imide) (PAI), un poly(éther sulfone) (PES), un poly(aryl sulfone), un poly(éther imide sulfone), un polyphénylène, un polybenzoxazole, un polybenzothiazole, ou leur mélange.
- [0167] Selon certains modes de réalisation, l'autre polymère thermoplastique peut notamment être un polyaryléthercétone ayant une température de fusion strictement supérieure à 340°C, tel que décrit plus haut.
- [0168] Selon certains modes de réalisation, l'autre polymère thermoplastique peut notamment être un polysiloxane. Le polysiloxane peut être mono- ou di-substitué par des groupes alkyle en C1 à C12, de préférence en C1 à C6, et tout particulièrement en C1 à C4, et/ou des groupes phényle. De préférence, les groupes alkyle sont des groupes méthyle. Les groupes alkyle ou phényle du polysiloxane peuvent être substitués par un

ou plusieurs groupes fonctionnels tels que époxy, alkoxy, notamment méthoxy, amine, cétone, thioéther, halogène, nitrile, nitro, sulfone, phosphoryle, imino ou thioester. Ces groupes fonctionnels peuvent également être situés en fin de chaîne du polysiloxane. De tels polysiloxanes fonctionnalisés peuvent être utilisés en vue de leur réaction pendant le mélange (siloxanes réactifs).

- [0169] De préférence néanmoins, le polysiloxane ne comporte pas de groupes fonctionnels. Par ailleurs, les groupes alkyle ou phényle du polysiloxane peuvent être substitués par un ou plusieurs groupes carbocyclique, aryle, hétéroaryle, alkyle, alkényle, bicyclique ou tricyclique.
- [0170] De préférence, le polysiloxane présent dans le mélange M comme autre polymère thermoplastique est un poly(diméthylsiloxane) (PDMS). Afin de faciliter la manutention, le polysiloxane peut être combiné à un support solide tel qu'une silice, notamment de la silice pyrogénée.
- [0171] Selon certains modes de réalisation, le mélange M comprend de 0,1% à 3%, et préférentiellement de 0,5% à 2% en poids de polysiloxane comme autre polymère thermoplastique par rapport au poids total de mélange M.
- [0172] Selon certains modes de réalisation, le mélange M comprend moins de 1% en poids de polysiloxane par rapport au poids total en mélange M.
- [0173] De préférence, lorsque le mélange M comprend de 5% à 7,5% en poids d'un copolymère poly(étherimide-siloxane), alors le mélange M (et de préférence la composition C) ne comprend pas de polysiloxane.
- [0174] Selon certains modes de réalisation, le mélange M ne comprend pas, et de préférence la composition C ne comprend pas, de polysiloxane.
- [0175] De préférence, la composition C ne comprend pas d'autre polymère thermoplastique, voire plus généralement la composition C ne comprend pas d'autre polymère, que ceux présents dans le mélange C.
- [0176] Additifs
- [0177] La composition C peut comprendre de 0% à 40% en poids d'un ou plusieurs additifs, de préférence non polymères, par rapport au poids total de composition C.
- [0178] Avantageusement, la composition C comprend de 0% à 30%, ou de 0% à 25%, ou de 1% à 20%, ou encore de 2% à 10% en poids d'additifs, par rapport au poids total de composition C.
- [0179] Parmi les additifs, on peut citer une ou plusieurs charges. Parmi les charges envisageables, on peut mentionner notamment la silice et l'alumine, les charges nucléantes telles que des charges minérales, notamment le talc, des charges carbonées, notamment les nanotubes de carbone ou les noirs de carbone, des charges céramiques, notamment le nitrure de bore (NB), ou des oxydes métalliques, notamment ZnO ou MgO, ou des charges renforçantes telles que les fibres de verre ou les fibres de carbone. La cinétique

de cristallisation du mélange M permet généralement d'atteindre le niveau de cristallisation requis pour conférer la bonne résistance à la perméation au CO₂ sur toute l'épaisseur de la gaine. La composition C peut comprendre des additifs aptes à modifier (ralentir ou accélérer) sa cinétique de cristallisation. Ces additifs peuvent ainsi faciliter l'obtention du niveau de cristallisation désiré. Ainsi, selon des modes de réalisation particuliers, la composition C peut comprendre de 0,1% à 5%, notamment de 0,25% à 2,5%, en poids d'une charge nucléante par rapport au poids total de composition C. Ceci permet de modifier le comportement à la cristallisation du ou des polyaryléthercétones, et permet notamment d'augmenter la cristallinité finale dans des procédés usuels de mise en forme de polyaryléthercétones plus lents à cristalliser sans modifier sensiblement les conditions de mise en œuvre. Ces polyaryléthercétones plus lents à cristalliser peuvent notamment atteindre une cristallinité suffisante sans par exemple devoir envisager d'étape supplémentaire de recuit.

- [0180] Selon certains modes de réalisation, le polyaryléthercétone de la composition C peut être un poly-éther-cétone-cétone ayant une proportion massique de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I inférieure ou égale à 74%, et préférentiellement de 0% à 5% ou de 45% à 67%, et la charge nucléante peut être une charge carbonée. Le polyaryléthercétone de la composition C peut par exemple être un poly-éther-cétone-cétone ayant une proportion massique de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I allant de 55% à 65%, notamment d'environ 60%, et la charge carbonée être des nanotubes de carbone.
- [0181] Par ailleurs, la composition C peut comporter éventuellement des quantités mineures, notamment moins de 1% en poids par rapport au poids total de composition C, d'additifs fonctionnels. On peut mentionner comme tels par exemples les agents anti-statiques, les agents antioxydants, les agents anti-UV, les stabilisants à l'état fondu, les agents conducteurs, les agents ignifugeants, les colorants ainsi que les agents réactifs tels que les carbonates alcalins.
- [0182] Parmi les additifs, on peut citer un ou plusieurs plastifiants, qui peu(ven)t permettre(nt) d'améliorer les performances de la gaine à froid (grâce à l'abaissement de la température de transition vitreuse de 10°C, voire de 25°C, mesurable par DSC). Le plastifiant peut par exemple être choisi parmi les composés défini dans l'ouvrage *Handbook of Plasticizers* édité par Georges Wypych.
- [0183] Avantageusement la composition C comprend entre 0% et 20% en poids de plastifiant et préférentiellement entre 1% et 10% en poids de plastifiant par rapport au poids total de composition C.
- [0184] Composition C
- [0185] La composition C comprend un mélange M non-délaminant de polymères, ledit mélange M comprenant :

- [0186] - au moins 50% en poids d'au moins un polyaryléthercétone, pseudo-amorphe ou semi-cristallin, ledit polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, par rapport au poids total du mélange ; et,
- [0187] - de 5% à 40% en poids d'un copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange.
- [0188] Selon certains modes de réalisation, le mélange M est constitué dudit au moins un polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, dudit copolymère poly(étherimide-siloxane), et de 0% à 40% en poids d'un autre polymère thermoplastique que ledit polyaryléthercétone et ledit copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange M. De préférence, la composition C ne comprend alors pas d'autre polymère thermoplastique, voire pas d'autre polymère, que ceux du mélange M.
- [0189] Selon certains modes de réalisation, le mélange M est constitué dudit au moins un polyaryléthercétone et dudit copolymère poly(étherimide-siloxane). De préférence, la composition C ne comprend alors pas d'autre polymère thermoplastique, voire pas d'autre polymère, que ceux du mélange M.
- [0190] Le mélange M peut constituer au moins 60% en poids, ou au moins 70% en poids, ou au moins 75% en poids, ou au moins 80% en poids, ou au moins 85% en poids, ou au moins 90% en poids, par rapport au poids total de composition C.
- [0191] Selon certains modes de réalisation, la composition C comprend au moins 60% en poids, de préférence au moins 70% en poids de mélange M et de 0 à 40%, de préférence de 0% à 30% en poids d'un ou plusieurs additifs, par rapport au poids total de composition C.
- [0192] Typiquement, la composition C est constituée de :
- [0193] - 60 à 100% en poids, de préférence de 70 à 100% en poids, de mélange M tel que défini ci-dessus, et
- [0194] - 0 à 40% en poids, de préférence de 0 à 30% en poids d'additifs,
- [0195] par rapport au poids total de composition C.
- [0196] Selon certains modes de réalisation, la composition C est constituée du mélange M et de 0% à 30% en poids d'additifs, par rapport au poids total de composition C.
- [0197] Selon certains modes de réalisation, la composition C est constituée du mélange M et de 0% à 30% en poids d'additifs, dont 0% à 20% en poids de plastifiant(s), 0% à 5% en poids de charge(s) nucléante(s) et moins de 1% en poids d'additifs fonctionnels, par rapport au poids total de composition C. Selon certains modes de réalisation, la composition C est constituée du mélange M, de 0,1% à 5% de charge(s) nucléante(s) et moins de 1% d'additifs fonctionnels, par rapport au poids total de composition C.
- [0198] Propriétés de la composition C, et donc de la couche de la gaine polymérique interne d'étanchéité de la conduite dont le matériau polymérique est la composition C

- [0199] La couche de la gaine polymérique interne d'étanchéité de la conduite dont le matériau polymérique est la composition C a une faible perméation au gaz et en particulier au CO₂. Typiquement, la couche de la gaine polymérique interne d'étanchéité de la conduite dont le matériau polymérique est la composition C a une perméation au CO₂ mesurée à 60°C inférieure à $1,1 \times 10^{-8}$ (cm³(STP).cm)/(cm².s.bar).
- [0200] Les niveaux de cristallinité de la composition C permettent cette bonne résistance à la perméation au CO₂. La composition C peut présenter différents niveaux de cristallinité, notamment contrôlables par la cinétique de cristallisation de la composition C. La modification du comportement à la cristallisation peut notamment être contrôlée par l'utilisation d'un mélange de polyaryléthercétone au sein de la composition C et/ou par l'ajout d'un additif au sein de la composition C.
- [0201] Ces niveaux de cristallinité peuvent être évaluée par DSC en première chauffe à 20°C/min par le calcul : $\Delta H_{fi} - \Delta H_{cc}$. Le terme « ΔH_{cc} » correspond à l'enthalpie de cristallisation à froid et le terme « ΔH_{fi} » correspond à l'enthalpie de fusion en première chauffe à une vitesse de chauffe de 20°C/min. Ces enthalpies sont exprimées en Joule par gramme de composition.
- [0202] L'expression $\Delta H_{fi} - \Delta H_{cc}$ peut avoir une valeur allant généralement de 0 à 50 J/grammes de composition C. Il peut notamment avoir une valeur de 0 à 5 J/g, ou de 5 J/g à 10 J/g, ou de 10 J/g à 15 J/g, ou de 15 J/g à 20 J/g, ou de 20 J/g à 25 J/g, ou de 25 J/g à 30 J/g, ou de 30 J/g à 35 J/g, ou de 35 J/g à 40 J/g, ou de 40 J/g à 45 J/g, ou de 45 J/g à 50 J/g.
- [0203] La composition C, et donc la couche de la gaine polymérique interne d'étanchéité de la conduite dont le matériau polymérique est la composition C, se présente généralement sous l'aspect d'une composition hétérophasique, mais non délaminante. En effet, le plus souvent, le copolymère poly(étherimide-siloxane) est peu miscible dans le poly(aryléthercétone). On observe alors en microscopie électronique une phase dispersée sous forme de nodules dans une phase continue. De préférence, les nodules ont un diamètre moyen inférieur à 20 µm, avantageusement inférieur à 10 µm et tout particulièrement inférieur à 5 µm.
- [0204] De préférence, le poly(aryléthercétone) forme la phase continue (aussi appelée matrice) de la composition C et le copolymère poly(étherimide-siloxane) forme la phase dispersée.
- [0205] Le copolymère poly(étherimide-siloxane) permet d'améliorer la ténacité, la flexibilité, l'allongement à la rupture et la résistance à la propagation de fissures de la composition C, et donc de la couche de la gaine polymérique interne d'étanchéité de la conduite dont le matériau polymérique est la composition C. Ces propriétés améliorées permettent d'allonger la durée de vie de la gaine polymérique interne d'étanchéité et de la conduite flexible. L'augmentation de la flexibilité de la gaine et de son allongement

à la rupture permettent des déformations plus élevées et en conséquence facilitent l'enroulement de la conduite sur des bobines et/ou dans des carrousels lors de son stockage et/ou de son transport ainsi que lors de son installation en mer.

- [0206] De préférence, la flexibilité de conduite est telle qu'elle est capable de subir au moins 1000 cycles, où pour chaque cycle, la couche de la gaine polymérique interne d'étanchéité dont le matériau polymérique est la composition C subit un niveau de déformation en flexion variant de -2% jusque +2%, sans qu'aucune dégradation de la couche de composition C ne soit observée.
- [0207] De préférence, la couche de la gaine polymérique interne d'étanchéité de la conduite dont le matériau polymérique est la composition C a un module d'élasticité en traction, tel que mesuré selon la norme ISO 527-1A:2019 à 20°C inférieur à 4,0 GPa, typiquement inférieur à 3,5 GPa, notamment inférieur à 3,2 GPa, de préférence inférieur à 3,0 GPa.
- [0208] De préférence, la couche de la gaine polymérique interne d'étanchéité de la conduite dont le matériau polymérique est la composition C a une déformation nominale à la rupture telle que mesurée selon la norme ISO 527-1A:2019 à 20°C supérieure à 8%, typiquement supérieure à 10%, notamment supérieur à 15%, de préférence supérieur à 20%.
- [0209] De préférence, la couche de la gaine polymérique interne d'étanchéité de la conduite dont le matériau polymérique est la composition C a une résistance au choc Charpy selon la norme ISO 179-1:2010/1eA supérieure à 5 KJ/m², préférablement supérieure à 6 KJ/m², préférablement encore supérieure à 7 KJ/m², et de manière davantage préférée supérieure à 8 KJ/m².
- [0210] De préférence, la couche de la gaine polymérique interne d'étanchéité de la conduite dont le matériau polymérique est la composition C a une contrainte au seuil d'écoulement (« stress at yield » en anglais), telle que mesuré la norme ISO 527-1A:2019 à 20°C, inférieure à 85 MPa.
- [0211] De préférence, la couche de la gaine polymérique interne d'étanchéité de la conduite dont le matériau polymérique est la composition C résiste à cinq cycles de cloquage dans un mélange 85% CH₄ - 15% CO₂ à 520 bars et 110°C après exposition au diesel à 100°C pendant 15 jours et/ou résiste à un cycle de cloquage dans 100% CO₂ à 680 bars et 110°C, la résistance au phénomène de cloquage étant évaluée selon le document normatif API 17J, édition 2014 publié par l'American Petroleum Institute.
- [0212] Structure de la conduite et différentes couches
- [0213] La gaine polymérique interne d'étanchéité de la conduite flexible est typiquement tubulaire, a généralement un diamètre de 50 mm à 600 mm, de préférence de 50 à 400 mm, et/ou une épaisseur de 1 mm à 150 mm, notamment de 4 à 15 mm, préférentiellement de 7 à 10 mm et/ou une longueur de 1 m à 10 km.

- [0214] De préférence, la couche de la gaine polymérique interne d'étanchéité dont le matériau polymérique est la composition C a une épaisseur supérieure à 3 mm, notamment supérieure à 4 mm, de préférence supérieure à 5 mm, de manière particulièrement préférée supérieure à 6 mm. Par « épaisseur », on désigne l'épaisseur moyenne sur la totalité de la couche. Généralement, l'épaisseur de la couche est la même à $\pm 5\%$, typiquement à $\pm 2\%$, à tout endroit de la couche. Cette épaisseur peut être mesurée avec un pied à coulisse.
- [0215] La gaine polymérique interne d'étanchéité est susceptible d'être en contact avec les hydrocarbures et/ou les gaz transportés. Par « gaine polymérique interne d'étanchéité susceptible d'être en contact avec les hydrocarbures », on entend que la gaine entre en contact avec les hydrocarbures lorsque la conduite est mise en service. Ainsi, la conduite ne comprend pas de couche tubulaire interne (c'est-à-dire de couche étanche aux hydrocarbures) qui s'opposerait au contact entre les hydrocarbures et la gaine ou la couche. Typiquement, la conduite ne comprend pas de couche tubulaire polymérique revêtu(e) par la gaine polymérique interne d'étanchéité ou de tube métallique étanche aux hydrocarbures (une carcasse métallique n'est pas un tel tube métallique, car elle n'est pas étanche aux hydrocarbures).
- [0216] Dans un mode de réalisation, la gaine polymérique interne d'étanchéité est l'unique couche polymérique à l'intérieur de la couche de renforcement (ou de la couche de renforcement la plus interne lorsqu'il y a plusieurs couches de renforcement). Par contre, la conduite peut comprendre une ou plusieurs couche(s) polymérique(s) supplémentaire(s) à l'extérieur de la couche de renforcement (ou de la couche de renforcement la plus interne lorsqu'il y a plusieurs couches de renforcement).
- [0217] Dans un mode de réalisation, la gaine polymérique interne d'étanchéité est monocouche, ce qui exclut les gaines polymériques interne d'étanchéité multicouches, et ce, que les couches soient non liées entre elles ou liées entre elles, notamment par un adhésif ou parce qu'elles ont été formées par coextrusion. Le matériau polymérique de la gaine polymérique interne d'étanchéité monocouche est alors la composition C définie ci-dessus. La gaine polymérique interne d'étanchéité est alors gainée autour de la carcasse métallique. Une unique couche plutôt que deux ou plus permet d'éviter l'accumulation de gaz entre les couches, et donc la dégradation par phénomène de cloquage de la gaine polymérique interne d'étanchéité, par exemple en cas de dépressurisation brutale volontaire ou involontaire de la conduite sous-marine.
- [0218] Dans un autre mode de réalisation, la gaine polymérique interne d'étanchéité est multicouches, typiquement bicouches. Elle comprend alors, en plus de la couche dont le matériau polymérique est la composition C, au moins une autre couche en matériau polymérique. La couche dont le matériau polymérique est la composition C est la couche la plus interne de la gaine polymérique interne d'étanchéité. Par exemple, la gaine po-

lymérique interne d'étanchéité peut comprendre (ou être constituée de) la couche dont le matériau polymérique est la composition C comme couche la plus interne, et au moins une autre couche en matériau polymérique, dont la composition est de préférence distincte de celle de la couche la plus interne. De manière préférée, le matériau polymérique de cette au moins une autre couche est distinct de la composition C, et est par exemple choisi parmi les polyoléfines, en particulier le polyéthylène haute densité ou réticulé, les polyamides, en particulier le PA 11, et les polymères fluorés, en particulier le PVDF. Par exemple, la gaine polymérique interne d'étanchéité est bicouche et est constituée d'une couche externe dont le matériau polymérique est en choisi parmi les polyoléfines, les polyamides et les polymères fluorés et d'une couche interne dont le matériau polymérique est la composition C définie ci-dessus.

- [0219] Comme la conduite comprend une carcasse métallique, elle est dite à passage non lisse ("rough-bore" en langue anglaise).
- [0220] La fonction principale de la carcasse métallique est de reprendre les efforts radiaux dirigés de l'extérieur vers l'intérieur de la conduite afin d'éviter l'effondrement (« collapse » en langue anglaise) de tout ou partie de la conduite sous l'effet de ces efforts. Ces efforts sont notamment liés à pression hydrostatique exercée par l'eau de mer lorsque la conduite flexible est immergée. Ainsi, la pression hydrostatique peut atteindre un niveau très élevé lorsque la conduite est immergée à grande profondeur, par exemple 200 bar lorsque la conduite est immergée à une profondeur de 2000 m si bien qu'il est alors souvent indispensable de pourvoir la conduite flexible d'une carcasse métallique.
- [0221] Lorsque la conduite flexible comprend une gaine polymérique externe, la carcasse métallique a aussi pour fonction d'empêcher l'effondrement de la gaine polymérique interne d'étanchéité lors d'une décompression rapide d'une conduite flexible ayant transporté des hydrocarbures. En effet, les gaz contenus dans les hydrocarbures diffusent lentement à travers la gaine polymérique interne d'étanchéité et se retrouvent en partie piégés dans l'espace annulaire compris entre la gaine polymérique interne d'étanchéité et la gaine polymérique externe. Par suite, lors d'un arrêt de production engendrant une décompression rapide de l'intérieur de la conduite flexible, la pression régnant dans cet espace annulaire peut temporairement devenir nettement supérieure à la pression régnant à l'intérieur de la conduite, ce qui en l'absence de carcasse métallique conduirait à l'effondrement de la gaine polymérique interne d'étanchéité.
- [0222] La carcasse métallique est constituée d'éléments longitudinaux enroulés hélicoïdalement à pas court. Ces éléments longitudinaux sont des feuillards ou des fils en acier inoxydable agencés en spires agrafées les unes aux autres. Avantagusement, la carcasse métallique est réalisée en profilant un feuillard en forme de S puis en l'enroulant en hélice de façon àagrafer entre elles les spires adjacentes.

- [0223] La notion d'enroulement à pas court désigne tout enroulement hélicoïdal selon un angle d'hélice proche de 90° , typiquement compris entre 75° et 90° .
- [0224] Généralement, la couche de renforcement (ou chaque couche de renforcement lorsqu'il y en a plusieurs) est constituée d'un enroulement d'au moins un fil à spires non jointives. Le fil est généralement métallique ou en matériau composite. Typiquement, la au moins une couche de renforcement est au moins une nappe d'armure de traction ou une voûte de pression.
- [0225] La conduite peut comprendre plusieurs couches de renforcement, généralement un nombre pair de nappes d'armures de traction, typiquement deux nappes d'armures de traction, ou bien une voûte de pression et deux nappes d'armures de traction.
- [0226] Les nappes d'armures de traction sont constituées de fils enroulés selon des pas longs et ont pour fonction principale de reprendre les efforts axiaux liés d'une part à la pression interne régnant à l'intérieur de la conduite flexible et d'autre part au poids de la conduite flexible notamment lorsqu'elle est suspendue.
- [0227] Dans la présente demande, la notion d'enroulement à pas long recouvre tout enroulement hélicoïdal selon un angle d'hélice inférieur à 60° , typiquement compris entre 20° et 60° pour les nappes d'armures.
- [0228] La présence d'une couche de renforcement supplémentaire destinée à reprendre les efforts radiaux liés à la pression interne, couche notamment appelée « voûte de pression », n'est pas indispensable dès lors que les angles d'hélice des fils constituant les nappes d'armures de traction sont proches de 55° . En effet, cet angle d'hélice particulier confère aux nappes d'armures de traction la capacité de reprendre, en plus des efforts axiaux, les efforts radiaux exercés sur la conduite flexibles et dirigés de l'intérieur vers l'extérieur de la conduite.
- [0229] De manière préférée et notamment pour les applications en grande profondeur, outre les nappes d'armures de traction, la conduite flexible comprend une voûte de pression intercalée entre la gaine polymérique interne d'étanchéité et les nappes d'armures de traction. Dans un tel cas, les efforts radiaux exercés sur la conduite flexible, notamment les efforts radiaux dirigés de l'intérieur vers l'extérieur de la conduite sont repris par la voûte de pression afin d'éviter l'éclatement de la gaine polymérique interne sous l'effet de la pression régnant à l'intérieur de la conduite. La voûte de pression est constituée d'éléments longitudinaux enroulés à pas court, par exemple des fils métalliques ou en matériau composite de forme Z (zêta), C, T (téta), U, K ou X agencés en spires agrafées les unes aux autres.
- [0230] Avantagement et notamment en fonction du grade du matériau métallique ou composite constitutif des nappes d'armures de traction et de l'éventuelle voûte de pression, la conduite flexible peut comprendre une gaine polymérique externe d'étanchéité pour empêcher l'eau de mer de pénétrer au sein de la conduite flexible.

Cela permet notamment de protéger les nappes d'armures de traction de l'eau de mer et donc de prévenir le phénomène de corrosion par l'eau de mer.

- [0231] Typiquement, la conduite comprend, de l'extérieur vers l'intérieur :
- [0232] - éventuellement une gaine polymérique externe d'étanchéité,
- [0233] - au moins une nappe d'armures de traction en tant que couche de renforcement, généralement un nombre pair de nappes d'armures de traction, typiquement deux nappes d'armures de traction,
- [0234] - éventuellement une voûte de pression,
- [0235] - la gaine polymérique interne d'étanchéité comprenant la couche en matériau polymérique telle que définie ci-dessus et gainée autour d'une carcasse métallique.
- [0236] La conduite peut également comprendre une ou plusieurs couches polymériques supplémentaires entre deux couches adjacentes.
- [0237] Par exemple la conduite peut comprendre une couche de maintien soit entre la gaine polymérique externe et la nappe d'armure de traction (la nappe d'armure de traction la plus externe lorsqu'il y a plusieurs nappes d'armures de traction), soit entre deux nappes d'armures de traction adjacentes.
- [0238] La conduite peut également comprendre une ou plusieurs couches anti-usure (" anti-wear layer " en anglais) en matériau polymérique. La couche anti-usure peut être en contact soit avec la face interne de la couche de maintien précitée, soit avec sa face externe, soit avec les deux faces, cette couche anti-usure permettant d'éviter que la couche de maintien s'use au contact avec les armures. La couche anti-usure peut également être entre deux couches de renforcement adjacentes, par exemple entre la voûte de pression et la nappe d'armure de traction (la nappe d'armure de traction la plus interne lorsqu'il y a plusieurs nappes d'armures de traction), ou bien entre deux nappes d'armures de traction adjacentes.
- [0239] Les couches anti-usure sont généralement réalisées par enroulement hélicoïdal d'un ou plusieurs rubans obtenus par extrusion d'un matériau polymérique à base de polyamide, de polyoléfines, ou de PVDF (" polyvinylidene fluoride " en anglais). Le ruban peut être en polysulfone (PSU), polyethersulfone (PES), polyphenylsulfone (PPSU), polyetherimide (PEI), polytétrafluoroéthylène (PTFE), polyétheréthercétone (PEEK) ou polysulfure de phénylène (PPS), comme par exemple décrit dans la demande WO 2006/120320.
- [0240] La nature, le nombre, le dimensionnement et l'organisation des couches constituant les conduites flexibles sont essentiellement liés à leurs conditions d'utilisation et d'installation. Les conduites peuvent comprendre des couches supplémentaires à celles susmentionnées.
- [0241] Dans un mode de réalisation, la conduite flexible est de type non lié, c'est-à-dire que ses couches de renforcement, telles que la(les) nappe(s) d'armures de traction et/ou la

voûte de pression, sont non liées à la(aux) couche(s) polymérique(s) adjacente(s), telles que la gaine polymérique interne d'étanchéité et/ou la gaine polymérique externe d'étanchéité et/ou toute couche polymérique tubulaire composant la conduite flexible. Par « non lié », on entend que les couches de renforcement sont libres de se déplacer par rapport aux couches polymériques. Typiquement, les couches de renforcement de la conduite flexible ne sont pas noyées (« embedded » en anglais) dans une gaine polymérique ou élastomérique. De même, il n'y a de préférence pas d'adhésif entre les couches de renforcement et la(les) couche(s) polymérique(s) adjacentes.

- [0242] Dans un autre mode de réalisation, la conduite flexible est de type lié, c'est à dire qu'au moins une des couches de renforcement, souvent métallique ou en matériau composite, est liée à une couche polymérique adjacente. Si la couche de renforcement est intercalée entre deux couches polymériques, une seule ou les deux faces de la couche de renforcement peut(peuvent) être liée(s) à la(les) couche(s) polymérique(s) adjacente(s). S'il y a plusieurs couches de renforcement, chacune peut être liée à une couche polymérique adjacente, et ce par une face de la couche de renforcement, ou par ses deux faces lorsque la couche de renforcement est intercalée entre deux couches polymériques. Par exemple, la gaine polymérique interne d'étanchéité, dont la couche en composition C est gainée autour de la carcasse métallique, peut être liée à la couche de renforcement (à la couche de renforcement la plus interne lorsqu'il y a plusieurs couches de renforcement). Cette liaison peut être obtenue grâce à l'utilisation d'un adhésif ou d'un élastomère entre deux couches adjacentes, ou bien en noyant au moins une face de la couche de renforcement dans la gaine polymérique ou élastomérique adjacente.
- [0243] Les conduites flexibles peuvent être utilisées à grande profondeur, typiquement jusqu'à 3000 mètres de profondeur. Elles permettent le transport de fluides, notamment d'hydrocarbures, ayant une température atteignant typiquement 130°C et pouvant même dépasser les 150°C et une pression interne pouvant atteindre 1000 bars, voire 1500 bars.
- [0244] Selon un deuxième objet, l'invention concerne un procédé de préparation de la conduite sous-marine définie ci-dessus, comprenant les étapes suivantes :
- [0245] a) extrusion pour former la gaine polymérique interne d'étanchéité telle que définie ci-dessus, l'extrusion étant réalisée sur la carcasse métallique,
- [0246] b) assemblage de la gaine polymérique interne d'étanchéité obtenue à l'étape a) avec la au moins une couche de renforcement.
- [0247] L'utilisation d'un polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C rend la composition C particulièrement apte à être mise en forme par extrusion sous forme d'une gaine polymérique interne d'étanchéité. En effet, la composition C est stable à l'état fondu pendant au moins 5 minutes. La cinétique de cristal-

lisation de la composition C permet avantageusement d'atteindre le niveau de cristallisation requis pour conférer la bonne résistance à la perméation au CO₂ sur toute l'épaisseur de la gaine.

- [0248] L'étape a) d'extrusion peut être réalisée par toute méthode connue de l'homme du métier, par exemple en utilisant une extrudeuse mono-vis ou bi-vis, et de préférence une extrudeuse à tête d'équerre (« crosshead extrusion » en anglais).
- [0249] Le mélange du mélange M et des autres composants qu'elle contient (additifs, etc.) peut être réalisé avant ou pendant l'extrusion.
- [0250] De préférence, la température maximale au cours de l'extrusion ne dépasse pas 350°C, ou ne dépasse pas 345°C, ou ne dépasse pas 340°C, ou ne dépasse pas 335°C. De manière générale, la température maximale au cours de l'extrusion est fixée de 5°C à 40°C au-dessus de la température de fusion du polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C.
- [0251] Selon certains modes de réalisation, la température maximale au cours du procédé d'extrusion est fixée de 10°C à 30°C ou de 15°C à 25°C au-dessus de la température de fusion du polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C.
- [0252] Une température maximale suffisamment basse permet d'extruder la composition C sous forme de gaine même pour de longs temps de séjour à la température maximale d'extrusion ou une température avoisinante. Ce temps de séjour au sein de l'extrudeuse peut notamment être d'une durée moyenne supérieure à 1 minute, ou supérieure 2 minutes, ou supérieure à 3 minutes, ou supérieure à 4 minutes, ou supérieure à 5 minutes, ou supérieure à 10 minutes, ou supérieure à 20 minutes.
- [0253] Lorsque la gaine polymérique interne d'étanchéité est multicouches, elle est de préférence obtenue par coextrusion.
- [0254] Le procédé comprend l'étape b) d'assemblage de la gaine polymérique interne d'étanchéité obtenue lors de l'étape a) avec la(es) couche(s) de renforcement pour former la conduite sous-marine flexible.
- [0255] Les couches sont ainsi assemblées pour former une conduite flexible sous-marine, par exemple de type non lié ("unbonded" en langue anglaise), telle que décrite dans les documents normatifs publiés par l'American Petroleum Institute (API), API 17J et API RP 17B.
- [0256] Selon un troisième objet, l'invention a pour objet une conduite sous-marine susceptible d'être obtenue par le procédé précité.
- [0257] Selon un quatrième objet, l'invention a pour objet l'utilisation de la conduite sous-marine précitée pour le transport d'hydrocarbures et/ou de gaz.
- [0258] La conduite sous-marine selon l'invention convient au transport de gaz, typiquement du CO₂, notamment en vue de sa réinjection dans le gisement sous-marin d'où les hy-

drocarbures sont extraits.

- [0259] Selon un cinquième objet, l'invention a pour objet l'utilisation d'une composition C telle que définie ci-dessus, comme matériau polymérique d'une couche d'une gaine polymérique interne d'étanchéité ladite couche étant gainée autour d'une carcasse métallique d'une conduite sous-marine destinée au transport d'hydrocarbures et/ou de gaz et comprenant au moins une couche de renforcement métallique autour de ladite gaine polymérique interne d'étanchéité, pour améliorer la résistance à la corrosion sous contrainte de ladite au moins une couche de renforcement métallique. La corrosion sous contrainte peut être évaluée par la norme NACE TM0177-2016-SG. Les modes de réalisations décrits ci-dessus sont bien sûr applicables.
- [0260] Selon un sixième objet, l'invention a pour objet l'utilisation d'une composition C telle que définie ci-dessus comme matériau polymérique d'une couche d'une gaine polymérique interne d'étanchéité, ladite couche étant gainée autour d'une carcasse métallique d'une conduite sous-marine destinée au transport d'hydrocarbures et/ou de gaz et comprenant au moins une couche de renforcement métallique autour de ladite gaine polymérique interne d'étanchéité, pour améliorer la résistance à la perméation de ladite gaine polymérique interne d'étanchéité. Les modes de réalisations décrits ci-dessus sont bien sûr applicables.
- [0261] Selon un septième objet, l'invention concerne un procédé d'extraction d'hydrocarbures comprenant :
- [0262] - l'extraction d'un mélange d'hydrocarbures et de CO₂ d'un gisement sous-marin,
 - [0263] - la séparation des hydrocarbures et du CO₂,
 - [0264] - le transport d'au moins une partie du CO₂ séparé vers ledit gisement sous-marin dans la conduite telle que définie ci-dessus,
 - [0265] - la réinjection du CO₂ transporté dans ledit gisement sous-marin.
- [0266] Ce procédé permet avantageusement de réduire les émissions de CO₂ lors de l'extraction, et généralement d'augmenter la quantité d'hydrocarbures pouvant être extrait du gisement sous-marin.
- [0267] Les modes de réalisations décrits ci-dessus sont bien sûr applicables.
- [0268] D'autres particularités et avantages de l'invention ressortiront à la lecture de la description faite ci-après de modes de réalisation particuliers de l'invention, donnés à titre indicatif mais non limitatif, en référence aux figures.
- [0269] [Fig.1] La [Fig.1] est une vue schématique partielle en perspective d'une conduite flexible selon l'invention. Elle illustre une conduite conforme à l'invention comprenant, de l'extérieur vers l'intérieur :
- [0270] - une gaine polymérique externe d'étanchéité 10,
 - [0271] - une nappe externe d'armures de traction 12,
 - [0272] - une nappe interne d'armures de traction 14 enroulée en sens opposé de la nappe

externe 12,

- [0273] - une voûte de pression 18 de reprise des efforts radiaux générés par la pression des hydrocarbures ou des gaz transportés,
- [0274] - une gaine polymérique interne d'étanchéité 20 gainée autour d'une carcasse interne 22 de reprise des efforts radiaux d'écrasement,
- [0275] dans laquelle le matériau polymérique de la gaine polymérique interne d'étanchéité 20 est la composition C telle que définie ci-dessus.
- [0276] Du fait de la présence de la carcasse interne 22, cette conduite est dite à passage non lisse (" rough bore " en langue anglaise).
- [0277] La gaine polymérique interne d'étanchéité 20 est monocouche. Alternativement, elle pourrait être multicouches (non représenté).
- [0278] De même, on ne sortirait pas du champ de la présente invention en supprimant la voûte de pression 18, mais les angles d'hélice des fils constituant les nappes d'armures 12, 14 seraient alors de préférence proches de 55° et en sens opposé.
- [0279] Les nappes d'armures 12, 14 sont obtenues par enroulement à pas long d'un ensemble de fils en matériau métallique ou composite, de section généralement sensiblement rectangulaire. L'invention s'appliquerait aussi si ces fils avaient une section de géométrie circulaire ou complexe, du type par exemple T autoagrafé. Sur la [Fig.1], seules deux nappes d'armures 12 et 14 sont représentées, mais la conduite pourrait aussi comporter une ou plusieurs paires supplémentaires d'armures. La nappe d'armures 12 est dite externe car elle est ici la dernière, en partant de l'intérieur de la conduite, avant la gaine d'étanchéité externe 10.
- [0280] [Fig.2] La [Fig.2] représente la perte de masse d'un échantillon de copolymère poly(étherimide-siloxane) (Siltem® STM 1500) obtenue par analyse thermogravimétrique (TGA) après chauffage sous azote à différentes températures pendant 1 heure.

EXEMPLES

- [0281] **Exemple 1 : Préparation de bandes extrudées et évaluation des propriétés**
- [0282] Des granulés comprenant un PAEK, un copolymère poly(étherimide-siloxane), et optionnellement un additif, et dont la composition est détaillée, au tableau 1 ont été utilisés pour préparer des bandes extrudées.

[0283] [Tableaux1]

Composition	PAEK	PEKK (ratio T/I)	% massique PAEK	% massique Copo PEI/PDMS ³	Additif ⁴	% massique additif
1c	PEEK ²	*	90	10	*	0
2	PEKK ¹	60/40	90	10	*	0
3	PEKK ¹	60/40	54	10	*	0
	PEKK ¹	70/30	36			
4	PEKK ¹	60/40	89,3	10	NTC	0,7
5	PEKK ¹	60/40	72	10	*	0
	PEKK ¹	80/20	18			
6c	PEKK ¹	70/30	100	0	*	0
7c	PEKK ¹	80/20	90	10	*	0

[0284] ¹ : KEPSTAN® PEKK, grades des séries 6000, 7000, 8000 adaptés pour l'extrusion, commercialisés par la société Arkema. Ces polymères sont des copolymères de PEKK ayant un ratio T/I de respectivement d'environ 60/40 (pseudo-amorphe ayant une température de fusion égale à 303°C), 70/30 (semi-cristallin ayant une température de fusion égale à 331°C) et 80/20 (semi-cristallin ayant une température de fusion 355°C).

[0285] ² : PEEK 450G™, commercialisé par la société Victrex, adapté pour l'extrusion (semi-cristallin ayant une température de fusion de 343°C).

[0286] ³ : SILTEM® STM1500 copolymère poly(étherimide-diméthylsiloxane) (PEI-PDMS), qui est amorphe et possède une température de transition vitreuse Tg de 168°C. Il a une proportion massique de 40% en polydiméthylsiloxane par rapport au poids total du polymère. Il est commercialisé par la société Sabic.

[0287] ⁴ : Nanotubes de carbone (NTC), GraphiStrength® C100, commercialisés par la Société Arkema.

[0288] Tableau 1 : composition des granulés utilisés pour l'extrusion

[0289] Une extrudeuse mono-vis Collin, de diamètre de vis 30 mm de diamètre, avec un L/D=25, a été utilisée. L'extrudeuse est reliée à une filière plate avec une laize de 50mm et un entrefer de 8mm. A la sortie de la filière, la matière fondue est convoyée sur un système de calandrage à 3 rouleaux. L'espacement entre les rouleaux a été adapté juste au-dessus de l'épaisseur souhaitée pour produire des bandes de 7 mm d'épaisseur. Les bandes ont ensuite été découpées à la « guillotine » à la longueur souhaitée en fin de

ligne.

- [0290] Les conditions de température de l'extrudeuse ont été les suivantes :
- [0291] Pour fabriquer les bandes de composition 2, 3 et 4, un profil de températures avec des températures ascendantes jusqu'à la dernière zone et filière à 320°C a été utilisé.
- [0292] Pour fabriquer la bande de composition 5, un profil de températures en cloche a été utilisé pour avoir une matière homogène et une extrusion stable, avec une température de consigne maximum de 335°C et une dernière zone et filière à 325°C.
- [0293] Pour fabriquer la bande de composition 1c, un profil de températures en cloche a été utilisé pour avoir une matière suffisamment homogène et une extrusion suffisamment stable, avec une température de consigne maximum de 370°C et une dernière zone et filière à 350°C.
- [0294] Pour fabriquer la bande de composition 6c, un profil de températures en cloche a été utilisé pour avoir une matière suffisamment homogène et une extrusion suffisamment stable, avec une température de consigne maximum de temps maximale égale à 350°C et filière à 330°C
- [0295] Pour toutes les bandes, la vitesse de la vis a été fixée à 30 tr/min et une vitesse de ligne globale d'environ 0,2 m/min. Le temps de séjour de la matière dans l'extrudeuse pour former des bandes épaisses de 7mm est estimé avoir été d'environ 3-4 minutes.
- [0296] Aspect des bandes extrudées
- [0297] La bande de composition 1c est délaminée (feuillets visibles sur la coupe) et présente de nombreuses porosités (nombreuses bulles visibles en surface ou sur la coupe).
- [0298] A contrario de la bande de composition 1c, les bandes de compositions 2-5 ; 6c ne présentent pas de délamination visible à l'œil nu (aspect lisse sur la coupe) et ne présentent pas de porosités (pas de bulles visibles en surface ou sur la coupe).
- [0299] Préparation d'éprouvettes de type 1A et barreaux de type 1, entaille de type A
- [0300] Pour réaliser des essais mécaniques des éprouvettes de type 1A et des barreaux de type 1A ont été fabriqués de manière soustractive par usinage/fraisage en ne conservant que le cœur des bandes.
- [0301] Du fait de la nature hétérogène et délaminée de la bande de composition 1c, il n'a pas été possible de réaliser des éprouvettes/barreaux corrects. Cette dernière n'a donc pas pu être testée mécaniquement.
- [0302] Les dimensions et la forme des éprouvettes de type 1A sont décrits dans la norme ISO 527-2:2012 (section 11 et Tableau 1 page 5). Ces éprouvettes sont appelées ci-après « éprouvettes ISO 527-2 / 1A »
- [0303] Les barreaux de type 1 ont une dimension de 80,0x10,0x4,0 mm³, tel que décrit dans la norme ISO 179-1:2010 (section 6.3, Tableau 1). Une entaille en « V » (entaille de type A) avec un rayon de la pointe de l'entaille égal 0,25 +/- 0,05 mm. Ces barreaux sont appelés ci-après « barreaux ISO 179-1/1eA ».

- [0304] Les éprouvettes et les barreaux entaillés ont ensuite été laissés au repos pendant 24h à 23°C et 50% d'humidité relative.
- [0305] Caractérisations mécaniques
- [0306] Les éprouvettes ISO 527-2/1A ont été utilisées pour déterminer le module d'élasticité et la déformation nominale à la rupture à 23°C et 50% RH des compositions 2-5 et 6c selon la norme ISO 527-1:2019.
- [0307] Pour la détermination du module d'élasticité, une vitesse de traverse égale à 1 mm/min a été utilisée.
- [0308] Pour la détermination de la déformation nominale à la rupture, une vitesse de traverse égale à 50 mm/min a été utilisée.
- [0309] Les barreaux ISO 179-1/1eA ont été utilisés pour déterminer la résistance au choc Charpy des compositions 2-5 et 6c selon la norme ISO 179-1:2010.
- [0310] Caractérisation de cristallinité
- [0311] La cristallinité des échantillons a été évaluée par DSC en première chauffe à 20°C/min par le calcul : $\Delta H_f - \Delta H_{cc}$.
- [0312] Les résultats des différentes caractérisations sont regroupés dans le Tableau 2 ci-dessous.
- [0313] [Tableaux2]

Composition	E(Gpa)	ϵ (%)	Résistance au choc Charpy entaillé (KJ/m²)	$\Delta H_f - \Delta H_{cc}$ (J/g)
2	2,8	37	9	0
3	2,8	>50	10	7
4	2,9	16	11	14
5	3,2	24	9	24
6c	4,2	6	4	37

- [0314] Ces exemples démontrent l'intérêt d'utiliser différentes compositions de PAEK ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C et de copolymère poly(étherimide-siloxane, permettant la mise en forme par extrusion d'une gaine :
- [0315] - non délaminée et homogène, même dans le cas de temps de séjours relativement long à la température d'extrusion ;
- [0316] - ductile, c'est-à-dire ayant un module élastique relativement faible, une déformation nominale à la rupture élevée, et une résistance au choc Charpy entaillé élevée ;
- [0317] - pouvant être de forte épaisseur sans perdre les propriétés avantageuses précitées.

- [0318] La modification du comportement à la cristallisation apportée par i) le mélange de polyaryléthercétones et/ou ii) l'ajout d'un additif, mène à des gaines pouvant avoir une bonne cristallinité tout en conservant une bonne ductilité et flexibilité. Ces niveaux de cristallisation permettent en particulier une meilleure résistance chimique et des propriétés barrières élevées.
- [0319] **Exemple 2 : Préparation d'une gaine par extrusion et évaluation des propriétés**
- [0320] Trois types de granulés ayant la composition 4, 5 ou 7c du tableau 1 ci-dessus ont été séchées dans un appareil de séchage (Piovan) avec un point de rosée de -40°C pendant 48h à 180°C . Le niveau d'humidité a été vérifié après séchage avec un humidimètre (Aquatrac) et était inférieur à 50 ppm.
- [0321] Les granulés ont ensuite été introduits à une température de 100°C dans une extrudeuse monovis (fabriquée par Maillefer - diamètre 45mm équipée d'une vis à trois zones), avec un profil de température tel que décrit à l'exemple 1.
- [0322] Le temps de séjour de la composition polymère à l'état fondu dépend directement de la vitesse de la vis de l'extrudeuse et peut être calculé.
- [0323] Plusieurs vitesses de vis ont été utilisées et on a observé un impact important de cette vitesse (et donc du temps de séjour à l'état fondu) sur l'aspect de surface de la gaine réalisée.
- [0324] Le tableau 3 montre qu'en fonction de la composition utilisée, la température de l'extrudat obtenu était différente. La composition 4, qui est celle ayant la température de fusion la plus basse, présentait un bien meilleur aspect de surface, ce qui s'explique par le fait que le copolymère poly(étherimide-siloxane) n'a pas été dégradé lors de l'extrusion.

[0325] [Tableaux3]

	Température de l'extrudat (°C) à 20 rpm	Aspect de surface à 30 rpm	Température de l'extrudat (°C) à 40 rpm	Aspect de surface à 40 rpm
Composition 5	333	Légers signes de petites rayures en surface de la gaine	340	Lisse, légères rayures résiduelles en ligne de soudure
Composition 4	315	Lisse	321	Lisse
Composition 7c	350	Présence de défauts et nombreuses rayures en surface sur toute la gaine	358	Présence de défauts et nombreuses rayures en surface sur toute la gaine

[0326] Tableau 3 : Aspect de surface de la gaine en fonction de la vitesse de la vis de l'extrudeuse

[0327] Une gaine de pression de 7mm d'épaisseur a pu être extrudée sur une carcasse métallique, démontrant ainsi la possibilité d'extruder une couche épaisse.

[0328] Observations microscopiques des gaines

[0329] Des observations microscopiques ont été faites sur les gaines produites à partir des compositions 4, 5 et 7c. De fines lamelles de 15 µm ont été obtenues avec une coupe au microtome (Leica 2065) et observées au microscope numérique (Keyence VHX 700F). La zone de la ligne de soudure où le temps de séjour de la composition polymère à l'état fondu est connu pour être le plus long a été étudiée.

[0330] La composition 5 présentait une ligne de soudure marquée sans décohésion mais probablement avec quelques singularités de la microstructure et potentiellement une légère dégradation. La composition 4 au contraire ne présente presque aucune singularité sur cette zone. La composition 7c montre des signes nets de dégradation sur toute la circonférence de la gaine avec des bulles dans les premiers 0,2 mm sous la surface externe de la gaine, et de plus, des bulles localisées au niveau de la ligne de soudure, signe d'une dégradation liée au temps de séjour.

[0331] Propriétés mécaniques

[0332] Des éprouvettes de traction ont été préparées et testées en traction à température ambiante selon la norme ISO 527-1A à partir de la gaine extrudée.

[0333] Toutes les compositions utilisées présentent une conformité plus élevée par rapport à

un polyéthercétonecétone non formulé (utilisé à titre d'unique composant). La déformation nominale à la rupture est nettement supérieure à 10% pour les compositions 5 et 4.

[0334] [Tableaux4]

	Module d'élasticité (GPa)	Déformation nominale à la rupture (%)	Contrainte au seuil d'écoulement (MPa)
Composition 5	3,3	21	85
Composition 4	2,8	35	79
Composition 7c ⁵	3,6	19	97

[0335] ⁵ L'éprouvette préparée à partir d'une gaine extrudée de composition 7c a subi une opération préparatoire d'usinage/fraisage avant tests afin d'ôter les défauts présents en surface (Cf. Tableau 3) et permettre la caractérisation de ses propriétés mécaniques.

[0336] Tableau 4 : Propriétés mécaniques

[0337] Flexibilité

[0338] Un prototype de conduite flexible de 4 mètres de long composé d'une carcasse métallique autour de laquelle est extrudée une gaine polymère a été soumis à un essai de flexion. Pour la réalisation de l'essai, le prototype de la conduite flexible est montée fixe et est bloqué à l'une de ses extrémités et laissé libre en déformation à son autre extrémité pour permettre sa mise en mouvement par les vérins du banc d'essai.

[0339] Les sollicitations de flexion et de contre-flexion sont appliquées séquentiellement, la conduite revenant à sa forme naturelle non pliée à la fin d'un cycle. La conduite a ainsi subi un niveau de contrainte variant de -2% jusque +2% pour chaque cycle, et ce pendant 1000 cycles, sans qu'aucun dommage ne soit observé sur la gaine polymère.

[0340] Résistance au phénomène de cloquage

[0341] Des parties de la gaine réalisée à partir de la composition 4 ont été découpées en conservant la totalité de l'épaisseur de la gaine.

[0342] Deux types de tests d'exposition aux gaz suivis de décompressions rapides ont été réalisés.

[0343] Dans le premier test, les échantillons ont été exposés à du diesel pendant 15 jours à 100°C sans gonflement significatif de la gaine. Après ce conditionnement, les échantillons ont été exposés dans un autoclave à un mélange gazeux 85% CH₄ – 15% CO₂ à 520 bars et 110°C pendant 72 heures minimum suivi d'une décompression rapide

du gaz à 70bar/min. Ce cycle a été répété 5 fois et après avoir retiré l'échantillon de l'autoclave, les échantillons ne montraient aucun signe de dommage après observation au microscope avec un grossissement de 20x.

[0344] Dans le deuxième test, les échantillons ont été exposés au CO₂ pur à 680 bars et 110°C suivi d'une décompression rapide du gaz à 70bar/min. Après avoir retiré les échantillons de l'autoclave, ceux-ci ne montraient aucun signe de dommage.

[0345] Résistance à la perméation

[0346] Des parties de la gaine réalisée à partir de la composition 4 ont été préparées par usinage pour obtenir des membranes fines de 1,5 mm d'épaisseur à partir d'une zone localisée au cœur de la section transversale de la gaine.

[0347] La résistance à la perméation a été déterminée en utilisant le dispositif de mesure du coefficient de perméation d'un échantillon de gaine vis-à-vis d'un gaz tel qu'illustré à la [Fig.2] et décrit de la page 13, ligne 16 à la page 15 ligne 2 de la demande FR 2 987 666. La méthode utilisée est celle décrite page 15, ligne 7 à page 18, ligne 26 de cette demande, dans laquelle le gaz utilisé était du CO₂ pur, la température était de 60°C et l'écart de pression entre les deux côtés de la membrane était de 40 bars. La résistance à la perméation a été calculée en utilisant l'équation [6] décrite page 18, ligne 12 de cette demande. Les valeurs obtenues pour la composition 4 sont inférieures à $1,1 \times 10^{-8} \text{ (cm}^3 \cdot \text{cm) / (cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar)}$. Cela représente une réduction significative par rapport aux matériaux de gaine de pression de référence considérés, à savoir $2,9 \times 10^{-7} \text{ (cm}^3 \cdot \text{cm) / (cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar)}$ pour le polyéthylène MDPE 3802 de TotalEnergies, $1,2 \times 10^{-7} \text{ (cm}^3 \cdot \text{cm) / (cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar)}$ pour la polyamide PA11 Rilsan® BESNO P40 TL d'Arkema et $1,4 \times 10^{-7} \text{ (cm}^3 \cdot \text{cm) / (cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar)}$ pour le PVDF Kynar® 400 HDC M800 d'Arkema

[0348] **Exemple 3 : Dégradation thermique du Siltem® STM 1500 en fonction de la température**

[0349] La perte de masse d'un échantillon de copolymère poly(étherimide-siloxane) (Siltem® STM 1500) a été déterminée par analyse thermogravimétrique (TGA) après chauffage sous azote à différentes températures pendant 1 heure.

[0350] Les résultats sont fournis à la [Fig.2], qui montre qu'en dessous de 350°C, la perte de masse (liée à la dégradation thermique du copolymère) est faible, même inférieure à 1% jusqu'à 340°C, mais qu'elle augmente rapidement pour des températures supérieures de 350°C.

[0351] Ceci justifie l'intérêt d'une température pour procéder au mélange à l'état fondu d'une composition comprenant un tel copolymère qui reste inférieure ou égale à 350°C, de préférence inférieure ou égale à 340°C.

Revendications

- [Revendication 1] Conduite sous-marine destinée au transport d'hydrocarbures et/ou de gaz comprenant de l'extérieur vers l'intérieur :
- au moins une couche de renforcement, et
 - une gaine polymérique interne d'étanchéité comprenant une couche en matériau polymérique gainée autour d'une carcasse métallique, caractérisée en ce que le matériau polymérique de ladite couche de la gaine polymérique interne d'étanchéité est une composition C comprenant un mélange M non-délaminant de polymères, le mélange M comprenant :
 - au moins 50% en poids d'au moins un polyaryléthercétone, pseudo-amorphe ou semi-cristallin, ledit polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, par rapport au poids total du mélange M; et,
 - de 5% à 40% en poids d'un copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange M.
- [Revendication 2] Conduite selon la revendication 1, dans laquelle ledit polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, a une température de fusion inférieure ou égale à 335°C, ou inférieure ou égale à 330°C, ou inférieure ou égale à 325°C, ou inférieure ou égale à 320°C.
- [Revendication 3] Conduite selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans laquelle le mélange M comprend moins de 15% en poids, de préférence moins de 10% en poids, d'un polyaryléthercétone ayant une température de fusion strictement supérieure à 340°C par rapport au poids total de mélange M.
- [Revendication 4] Conduite selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le mélange M comprend plus de 7,5% en poids, et préférentiellement plus de 8% en poids, du copolymère poly(étherimide-siloxane), et/ou le mélange M comprend moins de 30%, préférentiellement moins de 25% en poids du copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange M.
- [Revendication 5] Conduite selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle la couche de la gaine polymérique interne d'étanchéité dont le matériau polymérique est la composition C a une épaisseur supérieure à 3 mm, notamment supérieure à 4 mm, de préférence supérieure à 5 mm, de manière particulièrement préférée supérieure à 6 mm.

- [Revendication 6] Conduite selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle la couche de la gaine polymérique interne d'étanchéité de la conduite dont le matériau polymérique est la composition C :
- a une perméation au CO₂ mesurée selon la norme API 17J:2009 à 60°C inférieure à $1,1 \times 10^{-8}$ (cm³(STP).cm)/(cm².s.bar), et/ou
 - a un module d'élasticité en traction, tel que mesuré selon la norme ISO 527-1A:2019 à 20°C, inférieur à 4,0 GPa, typiquement inférieur à 3,5 GPa, notamment inférieur à 3,2 GPa, de préférence inférieur à 3,0 GPa, et/ou
 - a une déformation nominale à la rupture telle que mesurée selon la norme ISO 527-1A:2019 à 20°C supérieure à 8%, typiquement supérieure à 10%, notamment supérieur à 15%, de préférence supérieur à 20%, et/ou
 - a une résistance au choc Charpy selon la norme ISO 179-1:2010/1eA supérieure à 5 KJ/m², préférablement supérieure à 6 KJ/m², préférablement encore supérieure à 7 KJ/m², et de manière davantage préférée supérieure à 8 KJ/m²,
 - a une contrainte au seuil d'écoulement, telle que mesurée la norme ISO 527-1A:2019 à 20°C, inférieure à 85 MPa, et/ou
 - résiste à cinq cycles de cloquage dans un mélange 85% CH₄ - 15% CO₂ à 520 bars et 110°C après exposition au diesel à 100°C pendant 15 jours et/ou résiste à un cycle de cloquage dans 100% CO₂ à 680 bars et 110°C, la résistance au phénomène de cloquage étant évaluée selon API 17J:2014.
- [Revendication 7] Conduite selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la gaine polymérique interne d'étanchéité est monocouche, le matériau polymérique de la monocouche étant ladite composition C.
- [Revendication 8] Conduite selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la gaine polymérique interne d'étanchéité est multicouches, la gaine polymérique interne d'étanchéité comprenant, en plus de la couche dont le matériau polymérique est la composition C, au moins une autre couche en matériau polymérique, de préférence choisi parmi les polyoléfines, en particulier le polyéthylène haute densité ou réticulé, les polyamides, en particulier le PA 11, et les polymères fluorés, en particulier le PVDF.
- [Revendication 9] Conduite selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle la au moins une couche de renforcement est au moins une nappe d'armure de traction ou une voûte de pression.
- [Revendication 10] Conduite selon la revendication 9 comprenant, de l'extérieur vers

l'intérieur :

- éventuellement une gaine polymérique externe d'étanchéité,
- la au moins une nappe d'armures de traction, généralement un nombre pair de nappes d'armures de traction, typiquement deux nappes d'armures de traction,
- éventuellement une voûte de pression,
- la gaine polymérique interne d'étanchéité comprenant la couche en matériau polymérique définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 8, et gainée autour de la carcasse métallique.

[Revendication 11] Procédé de préparation de la conduite sous-marine selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, comprenant les étapes suivantes :

a) extrusion pour former la gaine polymérique interne d'étanchéité définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, l'extrusion étant réalisée sur la carcasse métallique,

b) assemblage de la gaine polymérique interne d'étanchéité obtenue à l'étape a) avec la au moins une couche de renforcement.

[Revendication 12] Procédé selon la revendication 11, dans lequel la température maximale au cours de l'extrusion ne dépasse pas 350°C, ou ne dépasse pas 345°C, ou ne dépasse pas 340°C, ou ne dépasse pas 335°C.

[Revendication 13] Utilisation d'une conduite sous-marine selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour le transport d'hydrocarbures et/ou de gaz, en particulier de CO₂.

[Revendication 14] Procédé d'extraction d'hydrocarbures comprenant :

- l'extraction d'un mélange d'hydrocarbures et de CO₂ d'un gisement sous-marin,
- la séparation des hydrocarbures et du CO₂,
- le transport d'au moins une partie du CO₂ séparé vers ledit gisement sous-marin dans la conduite selon l'une quelconque des revendications 1 à 10,
- la réinjection du CO₂ transporté dans ledit gisement sous-marin.

[Revendication 15] Utilisation d'une composition C comprenant un mélange M non-délaminant de polymères, le mélange M comprenant :

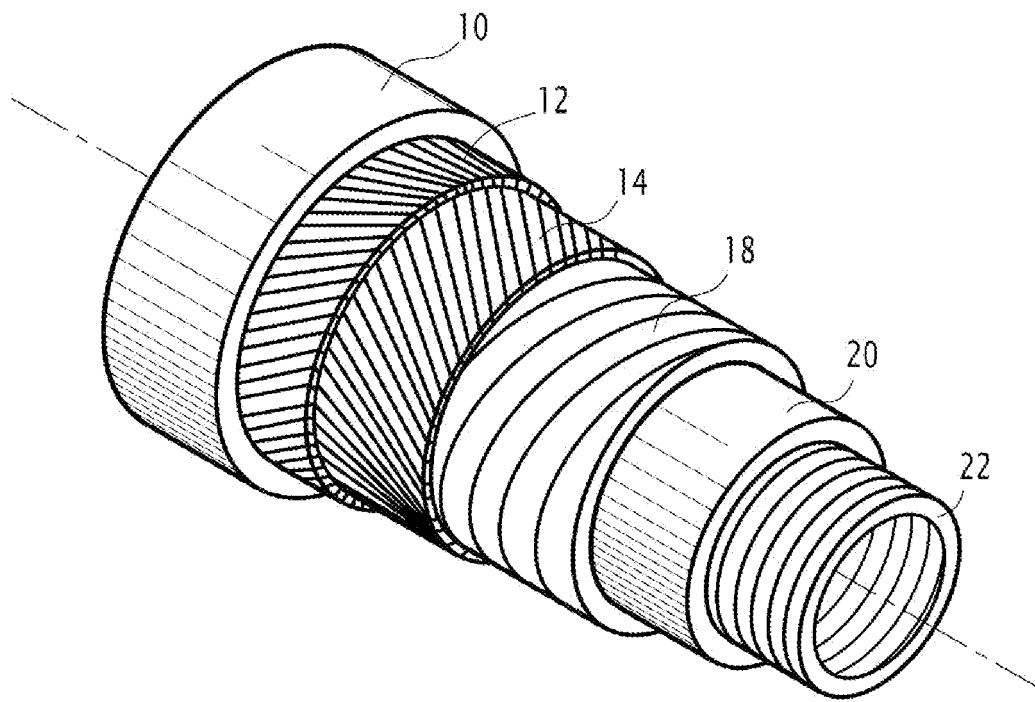
- au moins 50% en poids d'au moins un polyaryléthercétone, pseudo-amorphe ou semi-cristallin, ledit polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, par rapport au poids total du mélange M; et,
- de 5% à 40% en poids d'un copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange M,

comme matériau polymérique d'une couche d'une gaine polymérique interne d'étanchéité, ladite couche étant gainée autour d'une carcasse métallique d'une conduite sous-marine destinée au transport d'hydrocarbures et/ou de gaz et comprenant au moins une couche de renforcement métallique autour de ladite gaine polymérique interne d'étanchéité,

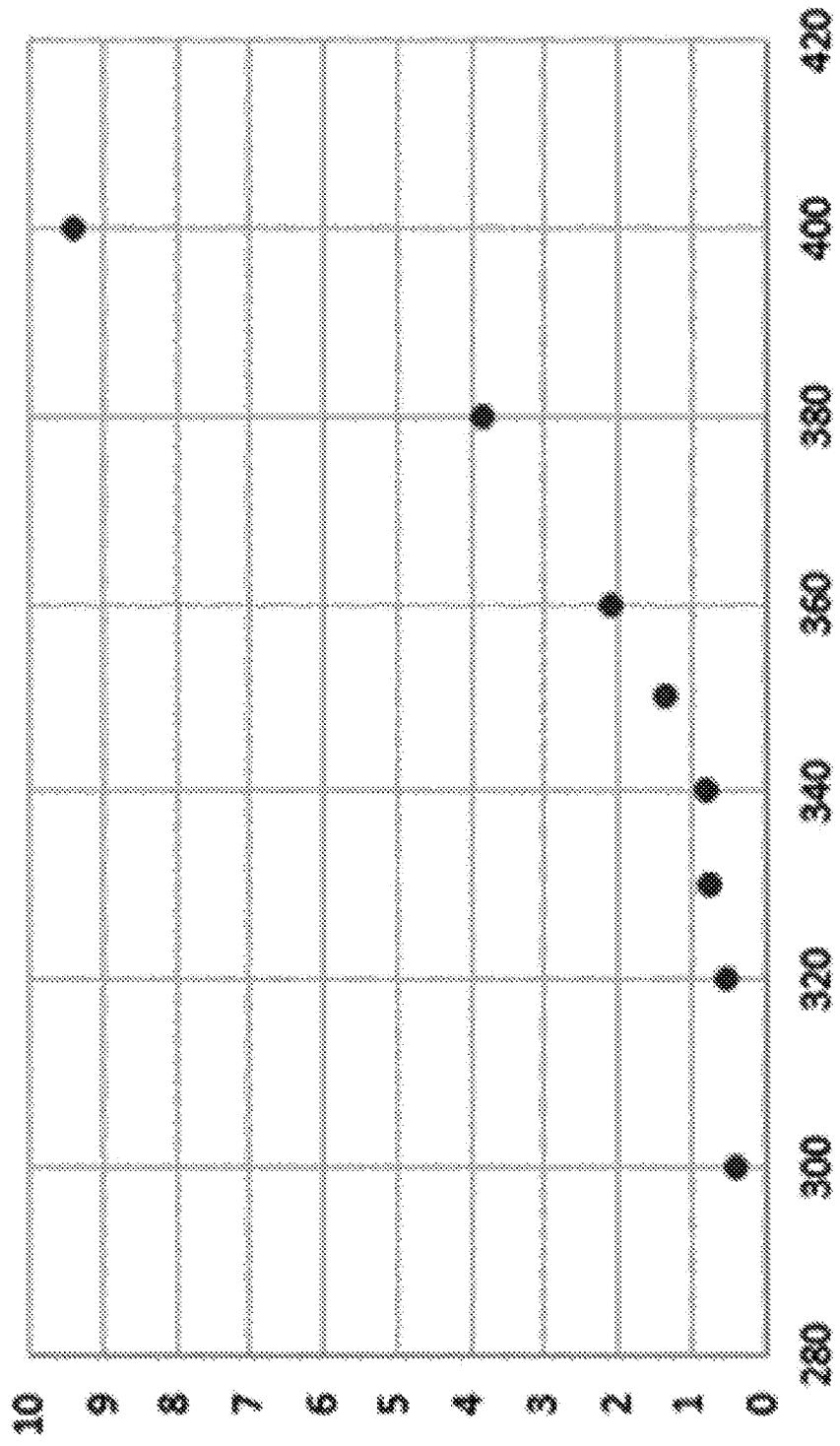
pour améliorer la résistance à la perméation de ladite gaine polymérique interne d'étanchéité, et/ou

pour améliorer la résistance à la corrosion sous contrainte de ladite au moins une couche de renforcement métallique.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 916818
FR 2302240

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	FR 3 109 195 A1 (TECHNIP N POWER [FR]) 15 octobre 2021 (2021-10-15) * alinéas [0017], [0104] - [0107], [0126], [0139] * * revendications 1,8-12 * * figure 1 * -----	1-15	B29C 48/151 B32B 1/08 B32B 15/08 C08L 71/00 C08L 83/00 E21B 43/40 F16L 11/08 F16L 11/10
Y	US 2021/222009 A1 (PAUL CLÉMENT [FR] ET AL) 22 juillet 2021 (2021-07-22) * alinéas [0001], [0003], [0101], [0105], [0106] * * tableau 1 * * revendications 1,3-5, 10-12 * -----	1-15	
A	EP 2 879 875 A1 (TECHNIP FRANCE [FR]) 10 juin 2015 (2015-06-10) * alinéas [0001], [0002], [0020], [0021] * * revendication 1 * * figure 1 * -----	1-15	
A	US 2009/234060 A1 (HARALUR GURULINGAMURTHY M [IN] ET AL) 17 septembre 2009 (2009-09-17) * revendications 1,7-9,11,12 * * alinéas [0001] - [0005] * * tableaux 1-5 * -----	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B32B F16L E21B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
1 septembre 2023		Yu, Sze Man	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2302240 FA 916818**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **01-09-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3109195	A1	15-10-2021	AUCUN	
US 2021222009	A1	22-07-2021	CN 111684015 A	18-09-2020
			EP 3749714 A1	16-12-2020
			FR 3077578 A1	09-08-2019
			JP 2021513587 A	27-05-2021
			KR 20200118060 A	14-10-2020
			US 2021222009 A1	22-07-2021
			WO 2019150060 A1	08-08-2019
EP 2879875	A1	10-06-2015	AU 2013298600 A1	19-02-2015
			BR 112015002456 A2	10-10-2017
			CN 104640705 A	20-05-2015
			DK 2879875 T3	02-10-2017
			EP 2879875 A1	10-06-2015
			FR 2994242 A1	07-02-2014
			WO 2014020052 A1	06-02-2014
US 2009234060	A1	17-09-2009	CN 102015896 A	13-04-2011
			EP 2271711 A1	12-01-2011
			US 2009234060 A1	17-09-2009
			WO 2009117349 A1	24-09-2009